

**MIKROTEXTUREN, REAKTIONSMECHANISMEN
UND STOFFTRANSPORT BEI
DEKARBONATISIERUNGSREAKTIONEN
IN THERMOAUREOLEN**

Soraya Heuss-Aßbichler

Mikrotexturen, Reaktionsmechanismen und
Stofftransport bei
Dekarbonatisierungsreaktionen in
Thermoareolen

Dissertation
an der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität,
München

vorgelegt von
Soraya Heuss-Aßbichler
München, 19. Januar 1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. L. Masch
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. G. Huckenholz

Tag der mündlichen Prüfung: 2. März 1987

Herstellung: Hieronymus Buchreproduktions GmbH, München

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. L. Masch für die Anregungen und die Betreuung bei dieser Dissertation, sowie dafür, daß er mir sein Probenmaterial aus Monzoni zur Verfügung gestellt hat, besonders danken.

Herrn Prof. Dr. H. G. Huckenholz danke ich sehr herzlich für sein Entgegenkommen bei der Benutzung der Institutseinrichtungen.

Weiterhin möchte ich mich sehr herzlich bei Prof. Dr. P. Metz und seinen Mitarbeitern, Prof. Dr. Laqua, Dipl. Geol. S. Weiss, Dipl. Min. B. Ullrich, Dipl. Min. R. Rehländer und Dr. T. Fehr für ihre hilfreichen Diskussionsbeiträge bedanken.

Herr Prof. Dr. P. Metz hat darüber hinaus in großzügiger Weise die Mikrosonde zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm besonders herzlich danken möchte.

Herrn Dipl. Min. M. Kassautzki danke ich für die wertvolle Vorarbeit.

Mein Dank gilt auch Herrn Lehmann†, Frau Knaup und Herrn Balling, die die Dünnschliffe herstellten, und Herrn Dipl. Chem. T. Dorfner, der die naßchemischen Analysen durchführte.

Meinem Ehemann, Franz Aßbichler, möchte ich dafür danken, daß er mich die Länge und die Reißfestigkeit seines Geduldsfadens erleben ließ.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit finanziell.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554631_0003

INHALTSVERZEICHNIS

0.	Einleitung.....	1
1.	Geologie der zu untersuchenden Gebieten.....	2
1.1.	Zu BALLACHULISH.....	2
1.2.	Zu ISLE OF SKYE.....	7
1.3.	Zu MONZONI.....	10
2.1.	Dekarbonatisierungsreaktionen in den kieseligen Karbonaten und Kalksilikaten des BALLACHULISH-KOMPLEXES.....	14
2.1.1.	Im Süden der Kontaktaureole - COIRE DEARG.....	14
2.1.2.	Im Osten des Kontaktes - GLEANN AN FIODH.....	16
2.1.3.	Im Nordosten des Kontaktes - COIRE GIUBHSACHAIN.....	17
2.1.3.1.	Kieseligen Dolomite.....	18
2.1.3.2.	Kalksilikate und calcitführende Marmore.....	25
2.1.4.	Im Nordwesten des Kontaktes - KENTALLEN.....	28
2.1.5.	Isogradenkarte der Gesamtaureole.....	32
2.2.	Chemismus der beteiligten Minerale und ausgewählten Gesteinsproben.....	32
2.3.	Mg-Calcit - Dolomit Geothermometrie.....	40
2.3.1.	Allgemeine Einführung.....	40
2.3.2.	Anwendung des Calcit-Dolomit-Geothermometers: Darstellung der Problematik an einem Beispiel und Zusammenstellung der Ergebnisse in einem Temperatur-Abstandsdiagramm.....	42
2.3.3.	Temperaturen und zugehörige X_{Co_2} -Werte in anderen Dolomitlagen.....	44
2.4.	Zur Druckfestlegung.....	46
2.4.1.	Anwendung von P-T- X_{Co_2} -Diagrammen.....	46
2.4.2.	T- X_{Co_2} Schnitt bei dem ermittelten Druck von 3 kbar.....	50
2.5.	Diskussion.....	54
3.	Reaktionsmechanismen und Massentransport heterogener Reaktionen während der Thermometamorphose kieseliger Karnonate.....	58
3.1.	Einleitung.....	58
3.2.	Mikrotexturtypen und deren Verteilung entlang eines Profils in der Kontaktaureole von MONZONI.....	58
3.2.1.	Talk-Calcit-Reaktion.....	58
3.2.2.	Tremolit-Dolomit Reaktion.....	62

3.2.3	Forsterit-Calcit-Reaktion.....	63
3.2.4.	Anmerkung zu den drei Reaktionen.....	66
3.2.5.	Zusammenfassung.....	67
3.3.	Die einzelnen Reaktionsstufen während des Reaktionablaufs in heterogenen Systemen.....	69
3.3.1.	Reaktionen am Interface.....	69
3.3.1.1.	Lösung der Reaktanden.....	69
3.3.1.2.	Kristallisation.....	76
3.3.1.2.1.	Keimbildung.....	76
3.3.1.2.2.	Wachstum.....	79
3.3.2.	Transport.....	82
3.4.	Wirkung der Geschwindigkeit der jeweiligen Teilschritte auf die Gesamtgeschwindigkeit....	88
3.4.1.	Zur Kristallisation.....	88
3.4.2.	Kristallisationsgeschwindigkeit im Vergleich zum Transport.....	89
3.4.2.1.	Transportgeschwindigkeit sei kleiner/gleich der Kristallisationsge- schwindigkeit $v_{Tr} < v_{Kr}$	89
3.4.2.2.	Transportgeschwindigkeit sei größer als die Kristallisationsgeschwindigkeit $v_{Tr} > v_{Kr}$	89
3.4.3.	Lösungsgeschwindigkeit im Vergleich zum Transport.....	90
3.4.3.1.	Lösungsgeschwindigkeit sei größer/gleich der Transportgeschwindigkeit $v_L > v_{Tr}$	90
3.4.3.2.	Lösungsgeschwindigkeit sei langsamer als die Transportgeschwindigkeit $v_L < v_{Tr}$	90
3.4.4.	Zusammenstellung der vier Grenzfälle.....	90
3.5.	Das Gleichgewicht bei chemischen Reaktionen...	92
3.5.1.	Das chemische Gleichgewicht.....	92
3.5.2.	Prozesse nahe am Gleichgewicht.....	93
3.5.3.	Prozesse weit weg vom Gleichgewicht.....	98
3.5.4.	Diskussion.....	102
3.6.	Anwendung des Reaktionsmechanismusmodells am Beispiel Monzoni und Vergleich mit anderen Gebieten Isle of Skye und Ballachulish.....	105
3.6.1.	Talk - Calcit Reaktion.....	106
3.6.1.1.	Talk - Calcit Reaktion in MONZONI.....	106
3.6.1.2.	Talk - Calcit Reaktion auf ISLE OF SKYE.....	112
3.6.1.3.	Talk - Calcit Reaktion in BALLACHULISH.....	115
3.6.2.	Tremolit - Dolomit Reaktion.....	117
3.6.2.1.	Tremolit - Dolomit Reaktion in MONZONI.....	117
3.6.2.2.	Tremolit - Dolomit Reaktion auf ISLE OF SKYE.....	118
3.6.3.	Forsterit - Calcit Reaktion.....	120
3.6.3.1.	Forsterit - Calcit Reaktion in MONZONI.....	120
3.6.3.2.	Forsterit - Calcit Reaktion in BALLACHULISH.....	121
3.7.	Diskussion.....	127

4.	Zusammenfassung.....	135
5.	Ausblick.....	137
Anhang 1	Abkürzungen - Minerale.....	138
	- thermodynamische Größen.....	139
Anhang 2	Probenliste zu den vier verschiedenen Karbonatlagen in der Thermoareole des Ballachulish - Granits.....	141
Anhang 3	Zu Chemismus der beteiligten Minerale und ausgewählten Gesteinsproben.....	144
	Meßmethodik.....	144
	Gesamtgesteinsanalysen.....	148
	Silikatanalysen.....	149
	Karbonatanalysen.....	160
Anhang 4	Sauerstoffisotopen-Werte von Proben aus Ballachulish (Nordost-Kontakt).....	172
	Literaturverzeichnis.....	173

0. Einleitung

Anlässlich des Vorhabens, Reaktionsmechanismen und Massentransportvorgänge bei Dekarbonatisierungsreaktionen während der Thermometamorphose kieseliger Karbonate zu untersuchen, wurden drei verschiedene Kontaktaureolen umfangreich beprobt.

Einen Überblick über den geologischen Rahmen der drei untersuchten Gebiete enthält Teil 1; in Teil 2 sind zunächst die Ergebnisse, die bei der Bearbeitung der Reaktionsparagenesen in kieseligen Dolomiten, Kalken und Kalksilikaten im Kontakthof des Ballachulish-Intrusivkomplexes erzielt wurden, aufgeführt; neben den kartierten Isograden, ein unter Anwendung der Mg-Calcit-Dolomit-Geothermometrie erstelltes Temperatur-Abstands-Diagramm, darauf aufbauend eine Druckabschätzung sowie eine Diskussion der Entwicklung der Zusammensetzung der fluiden Phase während der Thermometamorphose.

Der Schwerpunkt der Arbeit lag darin, die Reaktionstexturen verschiedener Dekarbonatisierungsreaktionen in Abhängigkeit von der Kontaktentfernung auf eine mögliche Systematik hin zu untersuchen (Teil 3). Um ein Modell erarbeiten zu können, war es notwendig mögliche Reaktionsmechanismen theoretisch zu diskutieren, das Resultat mit den verwirklichten Reaktionstexturen o.g. Reaktionen in Proben der drei Gebiete zu vergleichen und damit seine Anwendbarkeit zu überprüfen.

Die nun vorliegenden Untersuchungsergebnisse dienen als Beitrag zur Klärung kinetischer Vorgänge bei Mineralreaktionen.

1. Geologie der drei untersuchten Gebiete

1.1. Ballachulish

Der Ballachulish-Intrusivkomplex liegt im Westen Schottlands an der Nordwestgrenze der Grampian-Highlands zu den Northern Highlands (Abb.1). Der Pluton grenzt unmittelbar an die Great Glen Fault, (heute Loch Linnhe), und wird im Norden von Loch Leven begrenzt. Er zählt zu den kaledonischen Magmatitkörpern ("newer granites" nach READ, 1961); die Rahmengesteine sind Metasedimente des Dalradien, der oberen bunten Sedimentserie der kaledonischen Geosynklinale (präkambr./kambr.). Zusammen mit der monotonen Moinian-Serie (lower group) erfuhren diese Horizonte mehrere Auf-faltungen (vier Hauptphasen) während der kaledonischen Orogenese; zudem wurden die Sedimentserien unterschiedlich stark regionalmetamorph überprägt (Abb.2). Eine Zusammenstellung der orogenen Ereignisse gibt DEMPSTER, (1985) (Tab.1).

Time (Ma)	Uplift events	Structural events	Metamorphic events	Igneous events
520-490	Local Uplift	Early ductile folding and tilting (Dalradian D ₁)	Metamorphism (Dalradian)	Gabbros 'Older Granites'
490-460	← Inactivity →			
460-440	Regional Uplift (Cooling of Dalradian)	Late folding (Dalradian D ₂) Ductile folding (Moine)	Metamorphism (Moine)	Granites (U. crustal)
440-410	← Inactivity →			
410-390	Regional Uplift (Cooling of Dalradian + Moine)	Major faulting	?Metamorphism? (L. crust + mantle)	Granites (L. crustal)

Tab.1 Zusammenstellung der orogenen Ereignisse der Schottischen Highlands, DEMPSTER (1985)

Das Ballachulish-Intrusiv ist von kalkalkalischer Zusammensetzung devonischen Alters (412 ±28 Ma). Die detaillierte Bearbeitung des Ringkomplexaufbaus durch WEISS (1987), (WEISS & TROLL, 1984), ergab, daß eine äußere Monzodiorithülle eine innere Hypersthendioritzone und einen Granitkern umgibt, (Abb.3). Für die Platznahmetemperatur des Dioritmagma geben sie 1050-1150°C an (Zwei-Pyroxen-Geothermometer).

Die Stratigraphie des Nebengesteins (untere Dalradien, Appin-Abfolge) ist in der Tabelle 2 aufgeführt:

Cuil Bay Slates	(dunkelgraue Phyllite)
Appin Phyllit	(graue Phyllite mit Sandsteineinlagen)
Appin Kalk	(Dolomite, gebänderte Kalke-Tigerrock)
Appin Quarzit	(Orthoquarzit)
Ballachulish Slates	(Phyllit, graphitreich)
Ballachulish Kalk	(reine Kalke, Kalkschiefer)

Leven Schiefer	(Psammopelite)
Glen Coe Quarzite	

MOINE SERIE

Tab.2 Stratigraphische Einheiten im Gebiet von Ballachulish

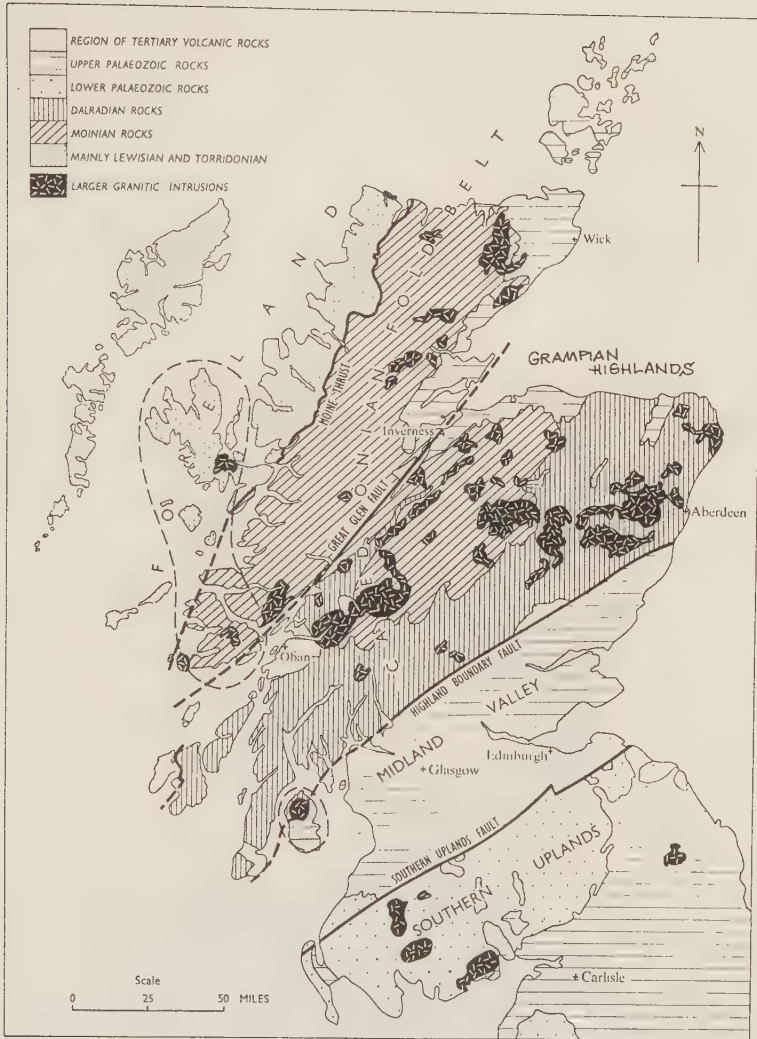


Abb. 1 Strukturelle Haupteinheiten in Schottland, CRAIG, 1965

Im Gebiet von Ballachulish nimmt der Metamorphosegrad der Regionalmetamorphose von Nordwesten mit der Chloritzone über die Biotitzone nach Südosten mit der Granatzzone zu (PATTISON, 1985).

Die Großstrukturen in den Metasedimenten wurden durch ein Deformationsereignis (D, oder D₂) unter Ausbildung steil-



Abb. 2 Darstellung der Metamorphosezonen des BARROW-Typs im Südtteil der Schottischen Highlands (in TURNER, 1981, nach Daten von W.Q. KENNEDY und M.R.W. JOHNSON)

stehender NE-SW streichender nordwestvergenger Isoklinalfalten bzw Überschiebungsbahnen (Ballachulish-Slide) geprägt, (THOMAS, 1979; PATTISON, 1985). Jüngere Deformationsereignisse führten lediglich zu kleinräumiger Verfältelung der Metasedimente.

PATTISON (1985) bearbeitete die Reaktionsparagenesen in den Peliten der Kontaktaureole und kartierte hierzu sechs Isograden, die in Abb.3 dargestellt sind (PATTISON & HARTE, 1985). Durch Erstellen eines petrogenetischen Netzes für das System $K_2O-FeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ und die Kalibrierung im P-T-X-Raum konnte er Reaktionstemperaturen für die

PETROGRAPHY OF BALLACHULISH IGNEOUS COMPLEX, W-SCOTLAND.

Thermal aureole zones (*corresponding to "isograds" in pelites) are taken from PATTISON (1984, 1985).

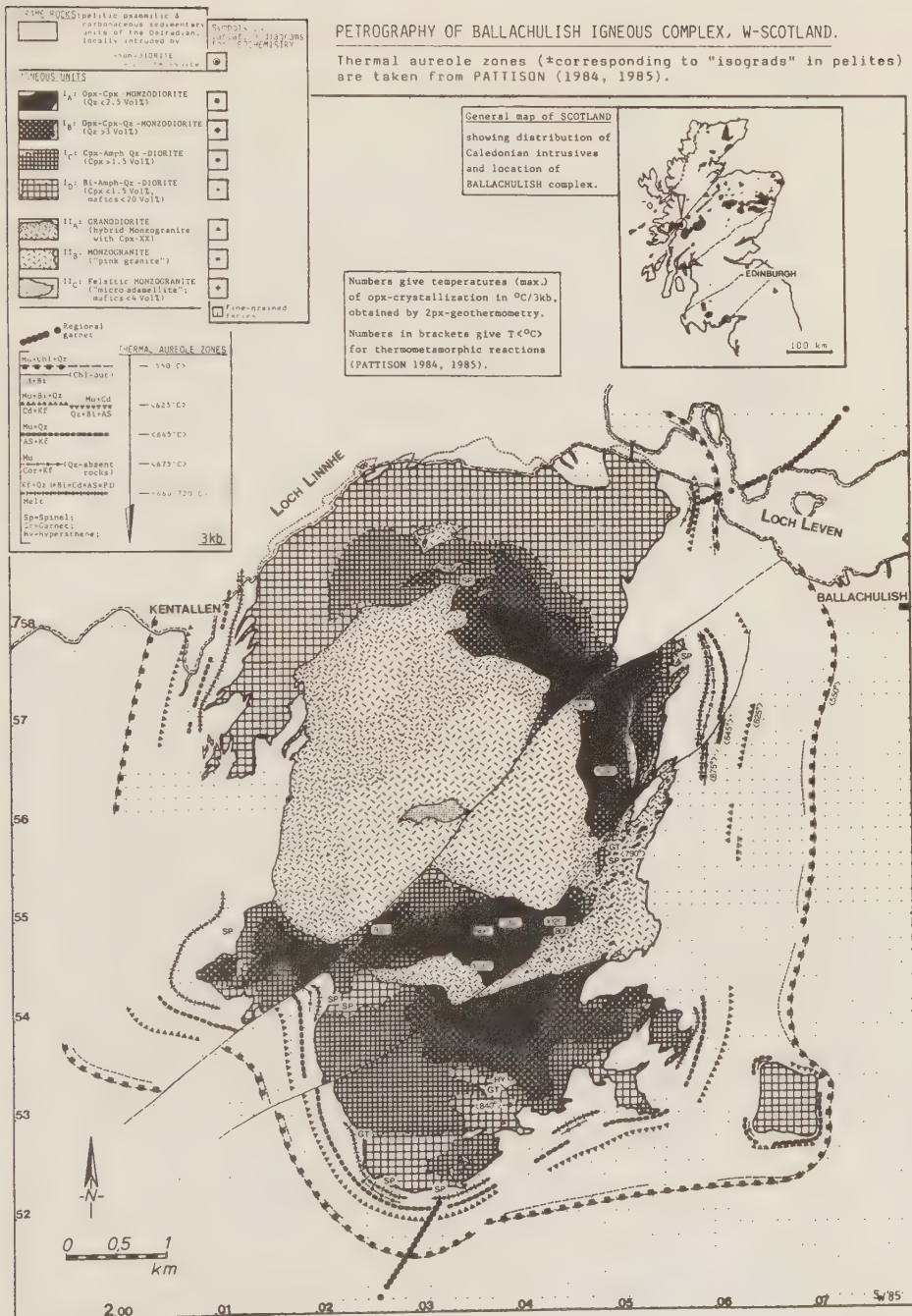


Abb.3 Petrographische Übersichtskarte des BALLACHULISH-Intrusivkomplexes und seiner Thermoareole (WEISS, 1987)
 Bearbeitung des Ringkomplexaufbaus durch S.WEISS (1987), der Thermoareole (Pelite) durch D.PATTISON (1985)

Isograden angeben. Die Reaktionen sind mit steigendem Metamorphosegrad:

(1)	Mu + Chl + Qz $\rightleftharpoons$ Cd + Bi + V	Temperatur 530 - 550 °C
(2)	Mu + Bi + Qz $\rightleftharpoons$ Cd + Kf + V	610 - 630 °C
	oder Mu + Cd $\rightleftharpoons$ Qz + Bi + As + V	
(3)	Mu + Qz $\rightleftharpoons$ As + Kf + V	
(4)	Qz + Bi + As $\rightleftharpoons$ Cd + Kf + V	635 - 650 °C
	oder Mu + Cd $\rightleftharpoons$ Bi + As + Kf + V	
(5)	Mu $\rightleftharpoons$ Cor + Kf + V	
(6)	Bi + As $\rightleftharpoons$ Cor + Kf + Cd + V	670 - 680 °C
	Partielle Schmelze	660 - 710 °C

Tab. 3 Beobachtete Reaktionen in den Peliten in der Kontaktaureole von Ballachulish

Im Zeitraum Okt.1981 bis Juni 1983 wurden die Karbonatlagen in der Kontaktaureole dicht beprobt, soweit es die Aufschlußverhältnisse erlaubten: eine kontinuierliche Verfolgung der teilweise nur meterbreiten Lagen war durch die umfangreiche Aufforstung in diesem Gebiet erschwert, z.T. war die Karbonatlage nur noch durch Vorliegen eines Grabens im Gelände erkennbar. Grundlage der Probennahme waren die geologische Karte (Blatt Ben Nevis Nr.53, 1:50000) und der geologische Führer von BAILEY & MAUFE (1960).

Eine mehr oder weniger kontinuierliche Karbonatfolge mit Reaktionsparagenesen war nur im Nordosten des Kontaktes, in Coire Giubhsachain möglich. Durch die Synklinale sind verschiedene Metasedimente aufgeschlossen, mitunter die Appin Kalke. Diese Lage kann im Chemismus sehr variabel sein und aus Dolomiten, Kalken oder Kalksilikaten bestehen. Sie enthält mit unterschiedlichem Volumenanteil Quarz, Feldspäte (Albite, Kalifeldspat) und Glimmer, die quarz- und glimmerreicheren Zwischenlagen enthalten bevorzugt die Akzessorien Turmalin, Apatit und Rutil neben Erz (Pyrit, Zinkblende).

1.2. Isle of Skye

Die Insel Skye im Nordwesten Schottlands gehört zum Schottischen Vorland, (innere Hebriden), das durch den Moine-Thrust vom Northern Highland getrennt wird, (Abb.1) Die auf dem Grundgebirge (Lewisian) auflagernden spät-präkambrischen Sedimente des Torrionian und kambrischen Karbonate wurden im Südosten der Insel randlich von der kaledonischen Orogenese erfaßt, sie wurden mitverfaltet und z.T. von der Metamorphose überprägt.

Der Hauptanteil der Insel wurde durch tertiären Magmatismus gestaltet. Der regen magmatischen Aktivität können zwei Provinzen zugeordnet werden: a) die Flutbasalte (Alkalibasalte) im NW der Insel, b) "Central Complex", drei Ringkomplexe unterschiedlichen Alters im Südosten (CRAIG, 1965):

- der Älteste Cuillin Centre (im Westen): Gabbro, Bukrit
- Western Red Hills (nördlich von Cuillin): Granitisch
- jüngste Komplex, Eastern Red Hills (im Osten): Granitisch

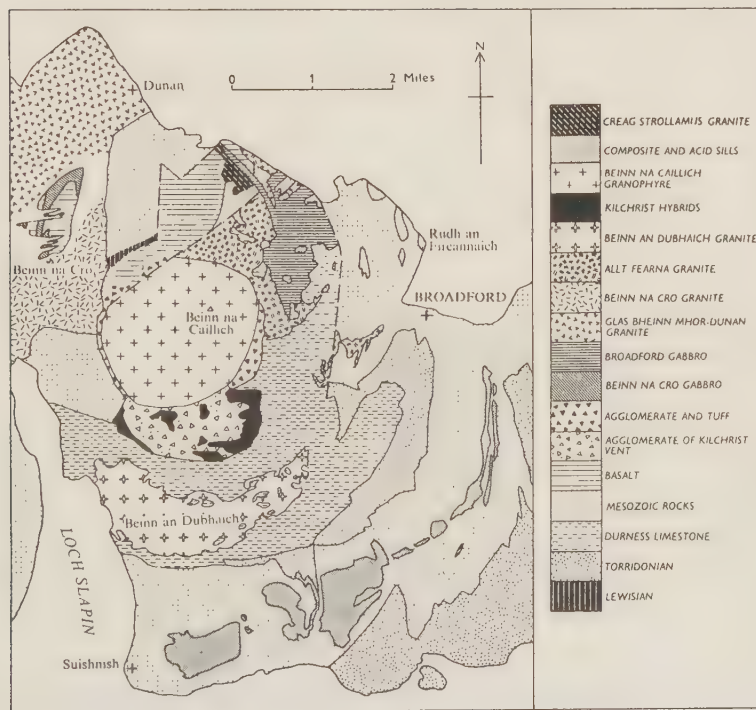


Abb. 4 Übersichtskarte des östlichen RED-HILL-Komplexes, Skye, (CRAIG, 1965)

Zum letzteren gehört auch der Beinn an Dubhaich Granit, (55 $\pm$ 4 Ma, MOORBATH & BELL, 1965) an dessen Südkontakt die Sedimentlagen von der Thermometamorphose überprägt wurden, (Abb.4).

Drei Haupthorizonte der kambrischen Durness-Karbonate sind in der Kontaktaureole aufgeschlossen, sie haben die lokalen Namen (TILLEY, 1949; PHEMISTER, 1960):

- Ben Suardal Karbonate: (dunkle Kalke + kieseligen Lagen)
- Beinn an Dubhaich Dolomite: (am Kontakt)
- Strath Suardal Dolomit: dunkelgraue Dolomite mit kieseligen Knollen und Bändern

Der stratigraphischen Auflast entsprechend nimmt HOERSCH (1978) einen Druck von ca. 500 bar zum Zeitpunkt der Granitintrusion an.

TILLEY (1951) beschreibt zwei verschiedene Skarntypen, die unmittelbar am Kontakt zum Granit vorkommen (u.a. F-, B-Metasomatose). Zudem stellte er erstmalig die Bildung von Talk und Calcit aus Dolomit und Quarz der Thermoaureole fest, (TILLEY, 1948). In einer fortführenden Arbeit untersuchte HOERSCH (1978) detailliert die Reaktionssäume in den kieseligen Dolomiten; sie kartierte vier verschiedene Stufen (Abb.5):

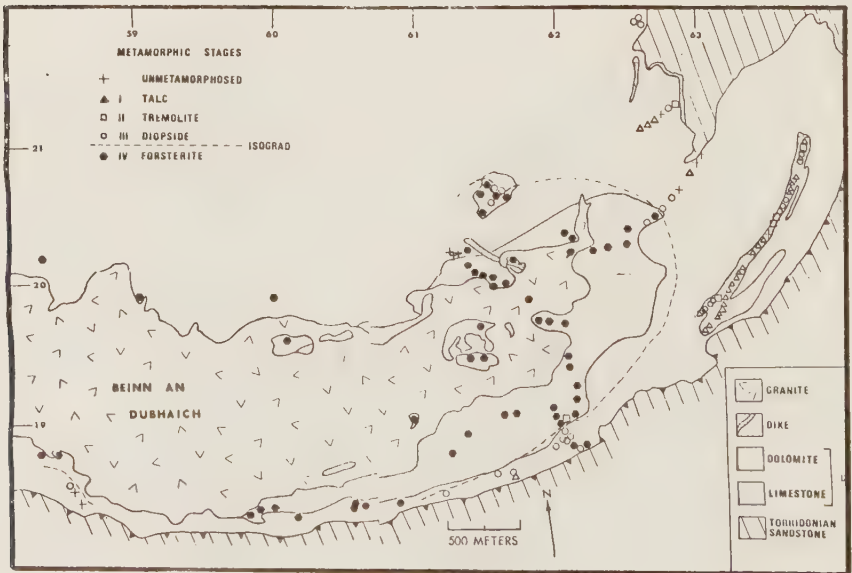


Abb. 5 Paragenesekarte für die kieseligen Dolomite im Kontakthof des Beinn an Dubhaich Granits, HOERSCH 1978

- | | | |
|------|-------------------------------|----------------------------|
| I) | Talk-führende Paragenen | (Do+Cc+Tc, Do+Cc+Tc+Qz) |
| II) | Tremolit-führende Paragenesen | (Tc+Tr+Do+Cc, Do+Qz+Cc+Tr) |
| III) | Diopsid-führende Paragenesen | (Tr+Cc+Do+Di, Do+Cc+Di+Qz) |
| IV) | Forsterit-führende Paragenen | (Di+Do+Fo+Cc, Tr+Do+Fo+Cc) |

Aus den beobachteten Saumabfolgen und dem zunehmenden Metamorphosegrad leitet sie verschiedene "Wachstumsstufen" ab, die schließlich daraufhin auf eine mögliche Xc_{O_2} -Entwicklung während der prograden Metamorphose, Abb. 6.

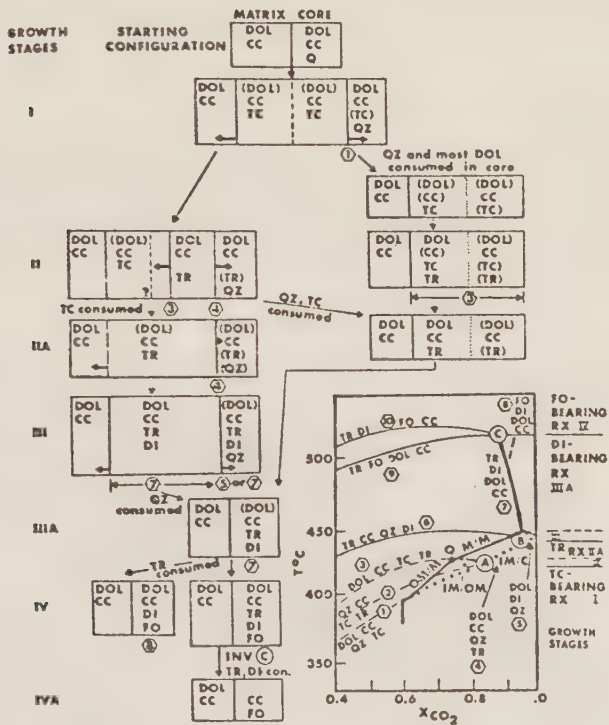


Abb. 6 Aus beobachteten Saumabfolgen abgeleiteten "Wachstums-
folgen" sowie die angenommene X_{CO_2} - Entwicklung in den
kieseligen Dolomiten, Skye, HOERSCH 1978

Die kieseligen Dolomite (Strath Suardal Dolomit) wurden entlang eines Profils im Rahmen der Schottland-Exkursion des Instituts, München, im Frühjahr 1985 beprobt. Eigene Dünnschliffbeobachtungen ergaben hierbei keine Hinweise

Eine umfangreiche Bearbeitung der Magmatite und der anzunehmenden Intrusivabfolge veröffentlichten 1967 DEL MONTE, PAGANELLI und SIMBOLI (siehe auch GALLITELLI & SIMBOLI, 1970). Darin werden sechs verschiedene Gesteinsarten unterschieden: Monzodiorit, Monzogabbro, Diorit, Gabbro, mafitischer Gabbro und Pyroxenit. Der Intrusivkomplex wird durch HUCKENHOLZ und Mitarbeitern, München, derzeit neu bearbeitet. Radiometrische Alterbestimmungen am Gesamtgestein sowie an Biotiten und Kalifeldspäten führten BORSI et al. (1968) nach Rb/Sr- und K/Ar-Methode durch und schlossen auf eine Intrusionsalter von 230 Ma; SCHMALSHLAGER (1982) erhielt für einen Monzodiorit nach der Rb/Sr-Methode ein Alter von 227 $\pm$ 5 Ma. Demnach ist die Intrusion triadisch.

Aus der Beziehung der Intrusion zu den Sedimenten folgerte MASCH (1977) eine maximale Tiefe von 1 bis 2 km, und somit einen Druck von maximal 0.5 kb zum Zeitpunkt der (seichten) Intrusion.

Eine ausführliche geologische Darstellung der Dolomiten wurde von LEONARDI (1967) veröffentlicht. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die stratigraphische Abfolge der permotriassischen Sedimente der westlichen Dolomiten, (Tab.4).

TRIAS	Ladin/Karn	Marmoladakalk Buchensteiner Schichten
	Anis	Contringkalk Unterer Muschelkalk
	Skyth	Campiller- Seiser- Werfener Schichten
PERM	Zechstein	Bellerophon Schichten
	ob. Rotliegendes	Grödnert Sandstein
	mi. un. Rotliegendes	Bozener Quarzporphyr

Tab. 4 Stufen- und Schichtfolgen der westlichen Dolomiten, Schichtenfolge des Ladin und Anis nach ROSSI (1965) für das westliche Marmoladagebiet

Die Nebengesteine in der Kontaktaureole waren zunächst allein wegen den Mineralfundstellen von Interesse (RATH, 1975). Erst in den letzten Jahren wurde die sich über 1 km erstreckende thermometamorphe Aureole des Monzoni-Komplexes intensiv bearbeitet. LEISTNER (1973) untersuchte die fazielle Gliederung der thermometamorph überprägten Sedimente. MASCH (1977) fand in den kieseligen Karbonaten eine vollständige progressive Zonenfolge, die auf Dekarbonatisierungsreaktionen bei steigender Temperatur zurückzuführen ist (Abb.8). Zehn Isograden wurden auskartiert (Abb.9), die Reaktionen im Modellsystem $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ sind in der Tabelle 5 aufgeführt. In Abb. 10 ist die anzunehmende Xco_2 -Entwicklung mit steigendem Metamorphosegrad dargestellt. Das T- Xco_2 -Diagramm beruht auf den Ergebnissen von METZ & TROMMSDORFF (1968). Die neu erstellten Diagramme von GOTTSCHALK & METZ (GOTTSCHALK, 1984) ergeben

keine grundsätzliche Änderung im Verlauf des X_{CO_2} -Pfades.

Die Ergebnisse von MASCH (1977) dienen als Grundlage zur Erarbeitung einer Systematik für Reaktionstexturen in kieseligen Karbonaten.

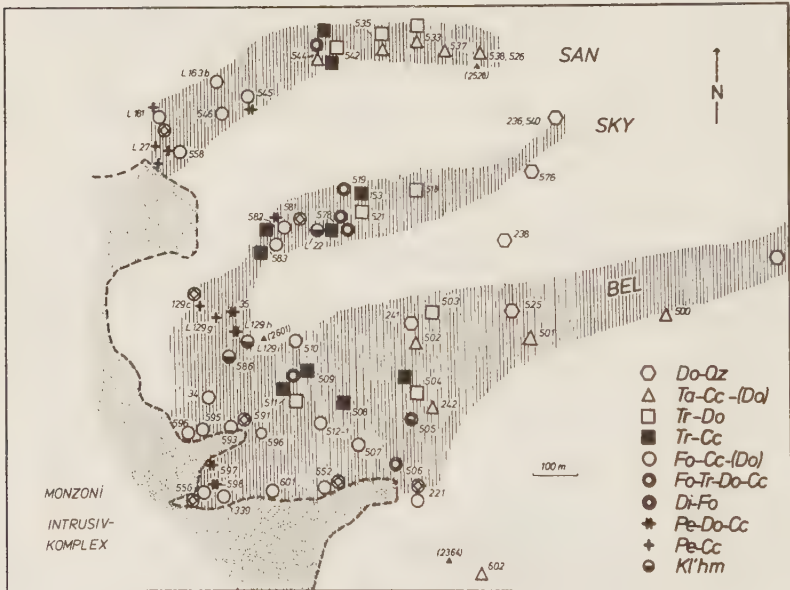


Abb. 8 Paragenesenkarte kieseliger Karbonate der Gruppe A.
Ausgangslagen sind schraffiert dargestellt, MASCH (1977)

- 1) $3 \text{ Dolomit} + 4 \text{ Quarz} + 1 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1 \text{ Talk} + 3 \text{ Calcit} + 3 \text{ CO}_2$
- 2) $5 \text{ Talk} + 6 \text{ Calcit} + 4 \text{ Quarz} \rightleftharpoons 3 \text{ Tremolit} + 6 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$
- 3) $2 \text{ Talk} + 3 \text{ Calcit} \rightleftharpoons 1 \text{ Tremolit} + 1 \text{ Dolomit} + 1 \text{ CO}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$
- 6) $1 \text{ Tremolit} + 3 \text{ Calcit} + 2 \text{ Quarz} \rightleftharpoons 5 \text{ Diopsid} + 3 \text{ CO}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$
- 11) $1 \text{ Tremolit} + 11 \text{ Dolomit} \rightleftharpoons 8 \text{ Forsterit} + 13 \text{ Calcit} + 9 \text{ CO}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$
- 13) $3 \text{ Tremolit} + 5 \text{ Calcit} \rightleftharpoons 11 \text{ Diopsid} + 2 \text{ Forsterit} + 5 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$
- 14) $1 \text{ Calcit} + 1 \text{ Quarz} \rightleftharpoons 1 \text{ Wollastonit} + 1 \text{ CO}_2$
- 15) $1 \text{ Dolomit} \rightleftharpoons 1 \text{ Periklas} + 1 \text{ Calcit} + 1 \text{ CO}_2$
- 16) $1 \text{ Diopsid} + 1 \text{ Calcit} \rightleftharpoons 1 \text{ Akermanit} + 1 \text{ CO}_2$
- 17) $1 \text{ Diopsid} + 1 \text{ Forsterit} + 2 \text{ Calcit} \rightleftharpoons 3 \text{ Monticellit} + 2 \text{ CO}_2$

Tab. 5 Modellreaktionen in den kieseligen Dolomiten

Die Nummerierung der Reaktionen (1),(2),(3),(6),(11),(13) entspricht der von METZ&TROMMSDORFF (1968). Die Reaktionen (14),(15),(16),(17) wurden in der Reihenfolge ihres Auftretens nummeriert.

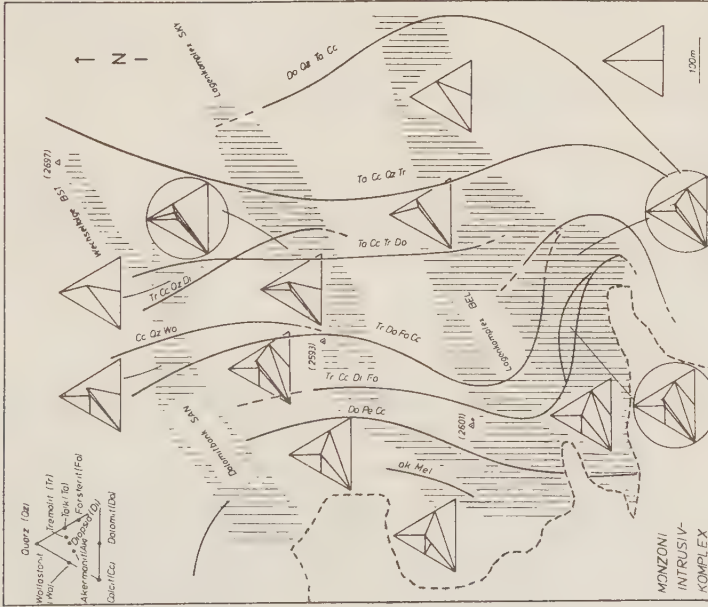
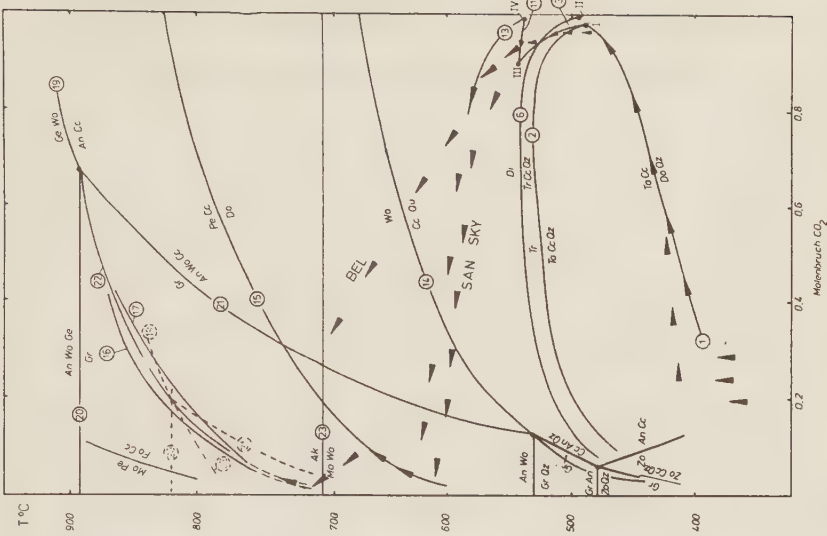


Abb.9 Gemeinsame Zonenkarte aller kieseligen Karbonate in MONZONI-Ost. Die Ausgangslagen sind schraffiert MASCH (1977)

Abb.10 T-XcO₂-Diagramm. Mit Pfeilen ist schematisch der T-XcO₂-Pfad bei aufsteigender Metamorphose wiedergegeben Dolomithbank SAN und Lagen der Gruppe A der Komplexe SKY und BEL, MASCH (1977)

2.1. Dekarbonatisierungsreaktionen in den kieseligen Karbonaten und Kalksilikaten des BALLACHULISH-KOMPLEXES

In der Kontaktaureole des Ballachulish-Komplexes wurden insgesamt 10 Reaktionen für die kieseligen Karbonate und Kalksilikate nachgewiesen:

- 1') $4 \text{ Quarz} + 3 \text{ Magnesit} + 1 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1 \text{ Talk} + 3 \text{ CO}_2$
- 1) $4 \text{ Quarz} + 3 \text{ Dolomit} + 1 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1 \text{ Talk} + 3 \text{ Calcit} + 3 \text{ CO}_2$
- 7 $\text{Quarz} + 1 \text{ Chlorit} + 3 \text{ Calcit} \rightleftharpoons 1 \text{ Aktinolit} + 1 \text{ Anortit} + 1 \text{ CO}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$
- 6) $2 \text{ Quarz} + 1 \text{ Tremolit} + 3 \text{ Calcit} \rightleftharpoons 5 \text{ Diopsid} + 3 \text{ CO}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$
- 9) $1 \text{ Tremolit} + 11 \text{ Dolomit} \rightleftharpoons 8 \text{ Forsterit} + 13 \text{ Calcit} + 9 \text{ CO}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$
- 10) $3 \text{ Tremolit} + 5 \text{ Calcit} \rightleftharpoons 11 \text{ Diopsid} + 2 \text{ Forsterit} + 5 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$
- 14) $1 \text{ Quarz} + 1 \text{ Calcit} \rightleftharpoons 1 \text{ Wollastonit} + 1 \text{ CO}_2$
- 7) $1 \text{ Tremolit} + 3 \text{ Calcit} \rightleftharpoons 4 \text{ Diopsid} + 1 \text{ Dolomit} + 1 \text{ CO}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$
- 11) $1 \text{ Diopsid} + 3 \text{ Dolomit} \rightleftharpoons 2 \text{ Forsterit} + 4 \text{ Calcit} + 2 \text{ CO}_2$
- 15) $1 \text{ Dolomit} \rightleftharpoons 1 \text{ Periklas} + 1 \text{ Calcit} + 1 \text{ CO}_2$

Tab.6 Zehn verschiedene Reaktionen, die in der Thermoaureole des Ballachulish-Intrusivkomplexes nachgewiesen wurden; Reaktionsnummern 1), 6), 7), 10) und 11) nach GOTTSCHALK & METZ (1984, unveröff.)

Im folgenden werden für jede Lokalität getrennt die beobachteten Paragenesen mit den jeweils kartierten Isograden vorgestellt.

2.1.1. Im Süden der Kontaktaureole - COIRE DEARG

Im Süden der Kontaktaureole, in Coire Dearg, wurden 2 Dekarbonatisierungsreaktionen festgestellt.

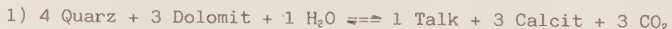
Talk - Reaktion (1')

Ein einzelnes Vorkommen (B205, B206) zeigt eine starke Verbreitung großschuppiger Talk in einem magnesitreichen Karbonat, die nach der folgenden Reaktion gebildet wurden. (Kontaktentfernung 1100m, 1070m)



Talk - Calcit Reaktion (1)

700 m vom Kontakt entfernt wurde erstmalig die Bildung von Talk nach folgender Gleichung festgestellt, (B201):



Die kleinen Talkschruppen sind stets innerhalb der Quarze zu sehen. Eine kontaktnähere Probe (B200, 570m Kontaktentfernung) zeigt ein abweichendes Bild. Während stellenweise die Reaktanden Dolomit und Quarz noch koexistieren, ersetzen die Produktcalcite die Quarze, und im Dolomit sprossen unregelmäßig verteilt grobschuppiger Talk mit/ohne Calcit.

Dabei zeigen die zwei Phasen keinen unmittelbaren Bezug zueinander, (siehe hierzu auch Kap.3.6.1.3., Abb.86, S.116).

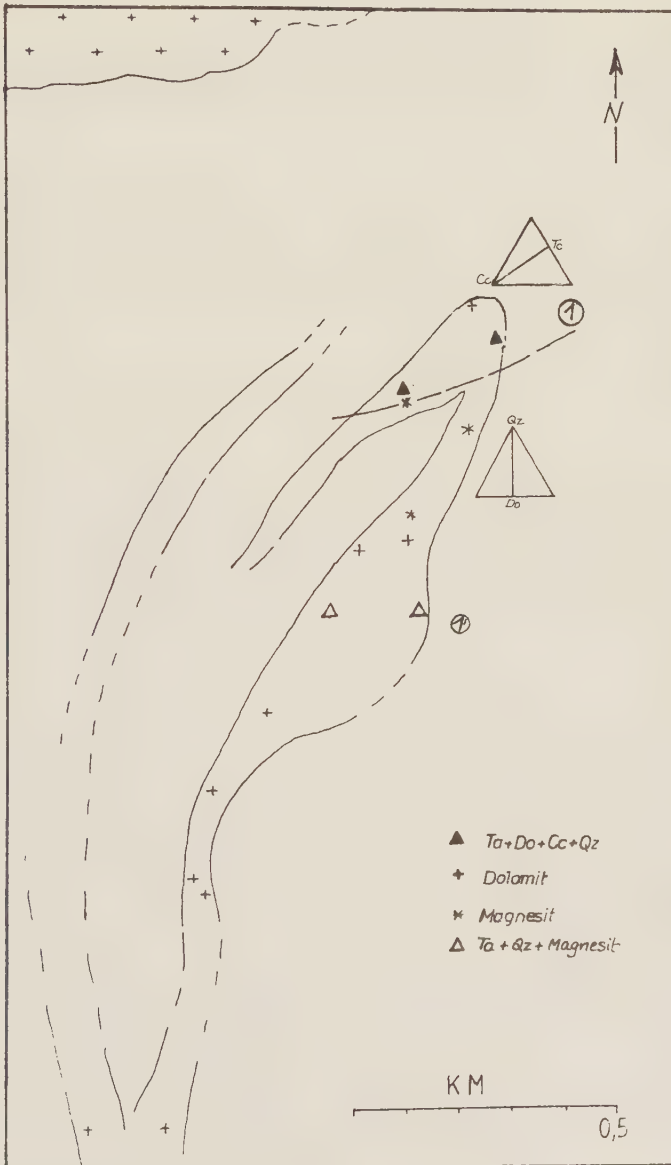
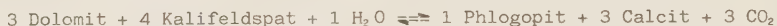


Abb. 11 Isogradenkarte vom Süden der Kontaktaureole, Coire Dearg

2.1.2. Im Osten des Kontaktes - GLEANN AN FHIODH, GLEN DUROR

Phlogopit - Calcit Reaktion

In Gleann an Fhiodh, im Osten des Kontaktes, führen die in einer Kontaktentfernung von 2030m genommene Dolomitproben (B387, B394, B395) Phlogopit neben Calcit, nach der Reaktion



Es ist anzunehmen, daß die Produktphasen während der Regionalmetamorphose produziert wurden. Womöglich wurde während der Thermometamorphose die Reaktion wieder aktiviert; dies kann die Ursache dafür sein, daß in diesen Proben Dolomit neben Quarz stabil blieb.

Talk - Calcit Reaktion (1)

Die Bildung von Talk und Calcit nach der Reaktion



zeigen zwei Proben, B396 und eine von D. Pattison freundlicherweise zur Verfügung gestellte Probe, H12115. Ähnlich der Produktphasenverteilung in Proben aus COIRE DEARG fällt auch hier die unregelmäßige Verbreitung von Talk und Calcit auf, auch hier ersetzt Calcit bevorzugt den Quarz, während im Dolomit sowohl Talk wie Calcit sprossen. In der dolomitreicheren H12115 ist zudem auch Talk isoliert in Quarz zu sehen, (siehe Kap. 3.6.1.3., Abb. 84 u. 85, S. 115f).

6 - Phasen - Paragenese (isobar invarianter Punkt III)

Eine Probe aus Glen Duror, B391, führt die isobar invariante Paragenese Tremolit-Forsterit-Diopsid-Calcit-Dolomit. In der Dolomitgrundmasse breiten sich Calcitnester aus, die z.T. große Forsterite im Zentrum haben, z.T. jedoch mit vielen kleinen Forsteriten durchsetzt sind. Auffällig sind Dolomite, die innerhalb dieser Nester den Calcit verdrängen und mit großen Diopsiden vorkommen, wofür Reaktionsgleichung (?) anzunehmen ist, (siehe hierzu auch Kap. 3.6.3.2, S. 121f).

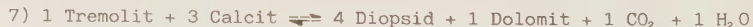




Abb. 12 Isogradenkarte von Osten der Kontaktaureole, Gleann an Fhiodh und Glen Duror

2.1.3. Im Nordosten des Kontaktes - COIRE GIUBHSACHAIN

Die kieseligen Karbonate und Kalksilikate im Nordosten der Kontaktaureole wurden schwerpunktmäßig bearbeitet, da hier die Lagen über eine Länge von 750m nahezu lückenlos bis zum Kontakt beprobt werden konnten. Die vielen verschiedenen Reaktionen ermöglichten die Ausarbeitung eines Temperatur-Abstand-Diagrammes.

Den Kontakt des Intrusivs zum Nebengestein kartierte S.WEISS (1987), in Absprache mit ihm wurde aus pragmati-

schen Gründen eine in etwa mittlerer Kontaktgrenze als Bezugslinie für die Probenabstände festgelegt (Abb.13).

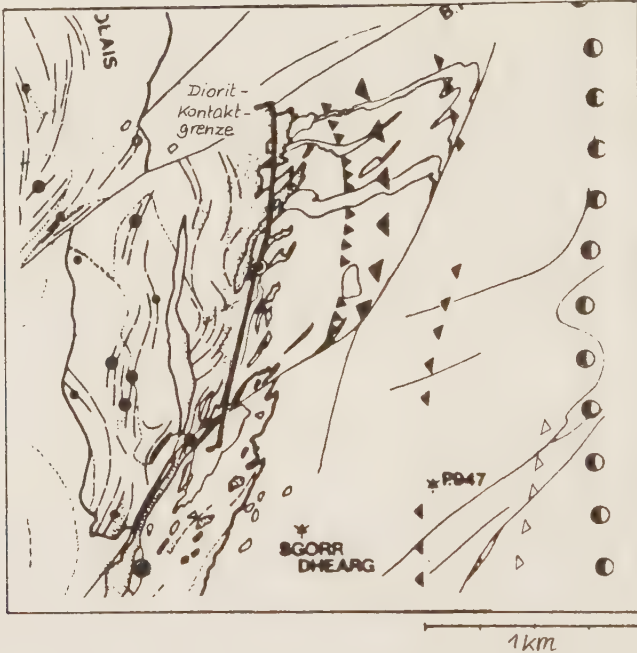


Abb. 13 Detailausschnitt aus dem Gesamtüberblick am NE-Kontakt mit einer mittleren Kontaktgrenze des Diorits zum Nebengestein. Isogradenzonierung in den Peliten nach PATTISON

Im Appin Limestone können zwei Lagen mit unterschiedlichem Chemismus unterschieden werden: eine dolomitische Lage und eine mehr oder weniger quarzreiche Calcitlage, die untergeordnet Dolomitlinsen führt.

2.1.3.1. Kieseligen Dolomite

Amphibol - Calcit Paragenese

In einer Kontaktentfernung von 750m sind die ersten Karbonatlagen aufgeschlossen. Der gelbliche Dolomitmarmor (B220b, 750m) führt neben Dolomit und wenig Calcit bereits Amphibole, jedoch edenitischer Zusammensetzung. Die Reaktionsgleichung für diese Produktparagenese kann nicht formuliert werden, da keine Reaktandenparagenesen aufgeschlossen sind.

Die Zusammensetzung der Amphibole in der Probe B223b (700m) hingegen entspricht der eines Tremolits. Der

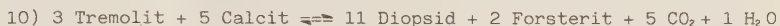
Dolomitgehalt im Gestein ist sehr unterschiedlich: während in dem calcitreicheren Bereich des Gesteins bereits Diopsid verbreitet ist, kann in dolomitreicheren Partien neben Tremolit und Calcit auch Talk beobachtet werden.

Forsterit- Calcit (9) und Forsterit-Diopsid Reaktion (10)

680m vom Kontakt entfernt bilden Tremolit und Forsterit neben Calcit und Dolomit eine stabile Paragenese:

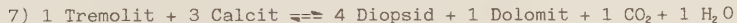


30m näher zum Kontakt ist zudem Diopsid neben Forsterit verbreitet, wofür die Reaktionsgleichung (10) anzunehmen ist



6-Phasen-Paragenese und Diopsid - Dolomit - Reaktion (7)

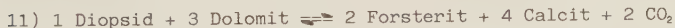
Mit der Verbreitung der Berührungsparagenese Diopsid mit Dolomit ist zumindest das Erreichen des isobar invarianten Punktes III gesichert. An manchen Stellen ist der Dolomit als progrades Reaktionsprodukt gut zu erkennen: er umsäumt die Diopside und verdrängt den Calcit.



Die Probe B307 (500m) führt alle 5 Phasen: Tremolit, Diopsid, Forsterit, Calcit und Dolomit.

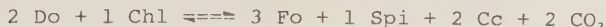
Forsterit - Calcit Reaktion (11)

Mit der Verdrängung der Diopside durch Forsterit in den Dolomitreaktionssäumen wird eine weitere Reaktionsgleichgewichtskurve überschritten (B309, 450m):



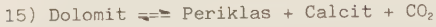
Spinell - führende Paragenesen

220m vom Kontakt entfernt wird die Forsterit-Calcit-Dolomit-Paragenese um Spinell erweitert. Da oft Forsterit mit dem Spinell vergesellschaftet vorkommt und koexistierende Chlorite (und Phlogopite) stets mit unterschiedlichem Anteil in den Dolomitmarmoren vorhanden sind, kann folgende Reaktionsgleichung für die Spinell-Bildung angenommen werden.



Periklas - Calcit Reaktion (15)

Die Zersetzung von Dolomit in Calcit und Periklas erfolgt 70m vom Kontakt entfernt.



Der Periklas ist in einem Fall als Relikt, umgeben von einem Brucitsaum, erhalten. In der Regel ist er pseudomorph von Brucit ersetzt.

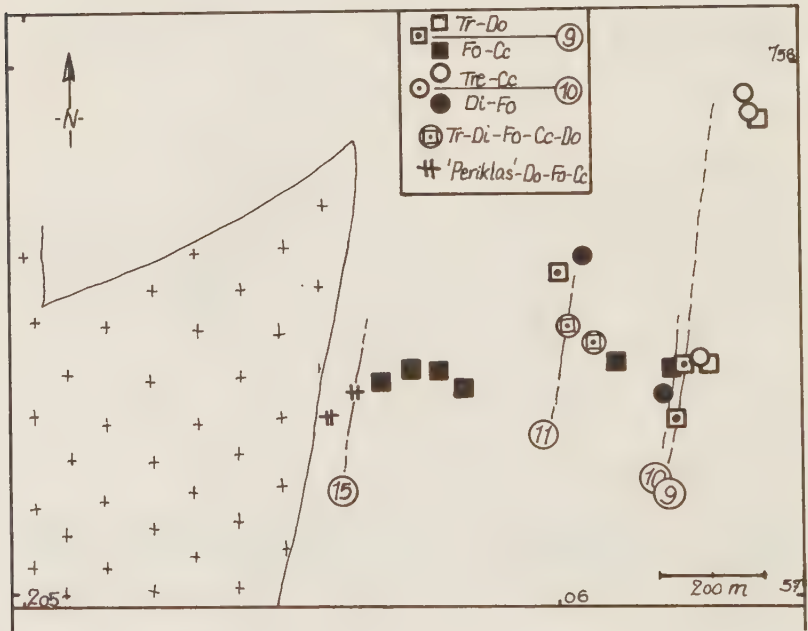


Abb. 14 Paragenesenkarte der kieseligen Dolomite mit Isograden

Besonderer Geländebefund: ab einer Kontaktentfernung von etwa 500m fallen Forsterit-führende Karbonate durch deutlich herausgewitterte Bänder auf. In kontaktnahen Gesteinen (120m) erreichen diese Bänder eine beachtliche Breite von ca. 3cm, (siehe Abb.15), ihre Orientierung stimmt mit jener der tektonischen Schieferungsflächen in der Umgebung überein.



Abb. 15 Forsterit-führende Dolomitmarmore mit herausgewitterten Bändern

Mikroskopisch gesehen zeichnen sie sich durch ihren symmetrischen Lagenbau aus: die Mittellage besteht aus Forsterit, stellenweise ist Tremolit erhalten, z.T. koexistiert Forsterit mit Diopsid. Die silikatische Lage wird von der Dolomitgrundmasse durch eine monomineralische Calcitlage getrennt. In einigen wenigen Proben besteht der Calcit aus unzähligen feinen Fasern, die alle senkrecht zur Forsteritlage orientiert sind, Abb.16.

In den kontaktferneren Forsterit-führenden Proben sind in der Dolomitgrundmasse feine Calcitadern verbreitet. Mehrere solcher Adern bilden ein Netzwerk im Gestein, sie folgen den Korngrenzen der Dolomitaggregate, sofern diese in der Transportrichtung liegen, andernfalls durchschlagen sie diese, wie in Abb.17 zu sehen ist, (siehe hierzu auch Kap. 3.6.3.2., S.122).

In der Grundmasse, zwischen den Bändern, kommen ferner vom Kontakt neben den selteneren Koronatexturen mit Forsterit im Zentrum und einem Calcitsaum weitere Texturen vor: fleckenartig breitet sich in der Dolomitmatrix Calcit aus, in dem viele kleine Forsterite unregelmäßig verteilt sind (ähnlich wie in Probe B391, Glen Duror). Die Größe der Forsterite ist ebenso wie ihre Kornform von Probe zu Probe verschieden, wie in den Abbildungen 18 und 19 zu sehen ist, (siehe auch Kap.3.6.3.2., S.123).

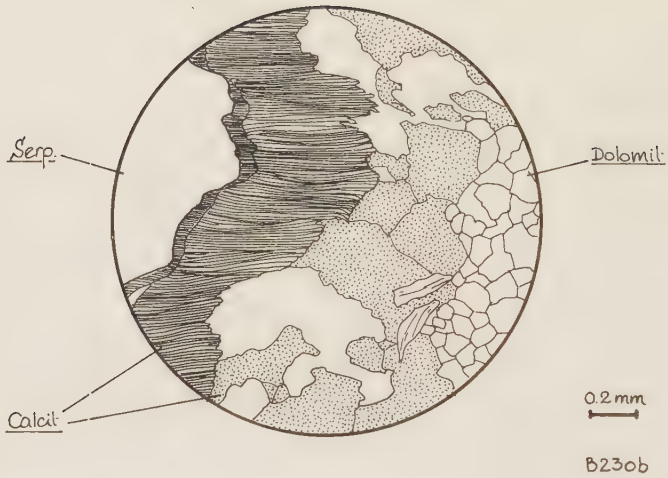


Abb. 16 "Forsterit"-führende Bänder im Dolomitmarmor; Calcit besteht aus unzähligen feinen Fasern senkrecht zur ehemaligen Forsteritlage (nunmehr Serpentin)

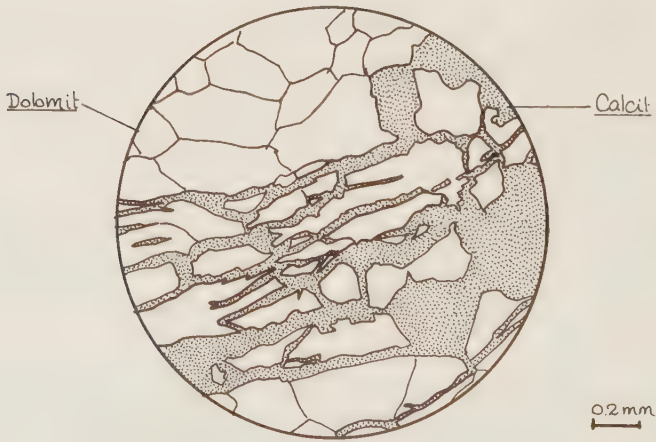


Abb. 17 Calcitadern in der Dolomitgrundmasse B307

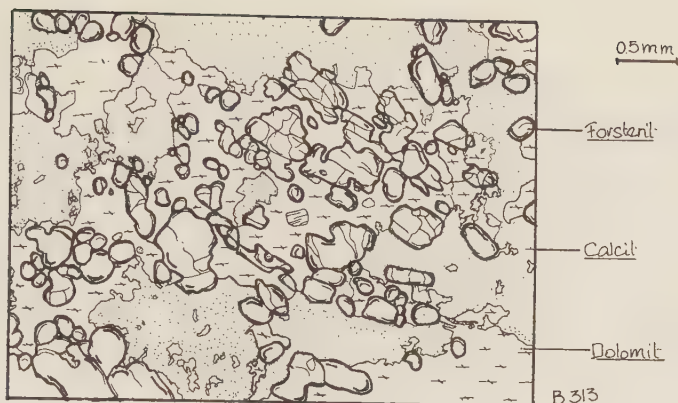


Abb. 18: Forsterite mit unregelmäßiger Kornform in der Dolomitgrundmasse verteilt; Calcit enthält z.T. Dolomitreste

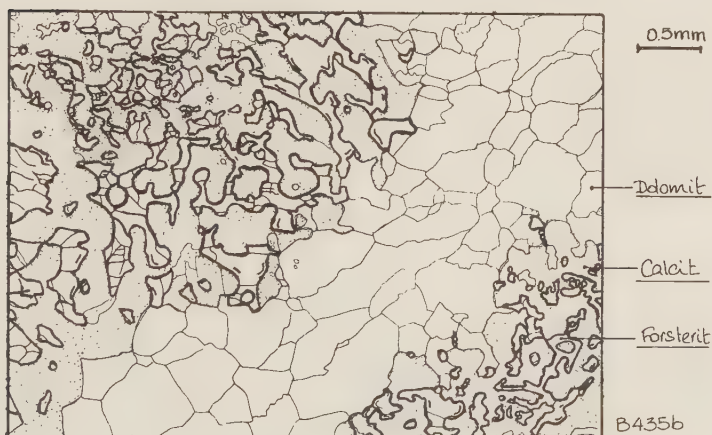


Abb. 19: Forsterite mit Ausbuchtungen und Einschlüssen in Calcitnestern verteilt

In kontaktnahen Proben nimmt die Korngröße in der Grundmasse deutlich zu. Die Produktphasen sind unregelmäßig verbreitet, und zeigen keinen Bezug zueinander. Augenfällig sind die Dolomite, die Auflösungserscheinungen zeigen. Wie in Abb. 20 zu sehen ist, erfolgt die Auflösung überall im Aggregat gleichzeitig, der freiwerdende Raum wird von Calcit eingenommen; ähnliche Erscheinungen zeigt Probe B312 (280m), in der Tremolite reliktsch erhalten sind. Die

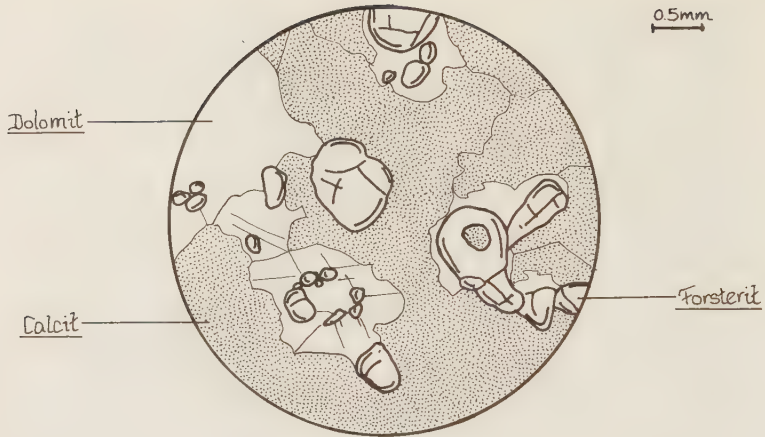


Abb. 21: Forsterite mit Ausbuchtungen und Karbonateinschlüssen (B315)

Korngröße der Forsterite ist sehr variabel, wobei die kleineren Körner sich bevorzugt innerhalb der Dolomite befinden. Die größeren Aggregate zeigen oft Ausbuchtungen und führen z.T. Karbonateinschlüsse, Abb. 21.



Abb. 20: Dolomit mit Auflösungserscheinungen

Retrograde Metamorphose

Reaktionen, die während der retrograden Metamorphose ablie-
fen sind neben der Brucitbildung die Serpentinisierung der
Forsterite. Dabei wurden jene innerhalb von Bahnen bzw.
entlang von Korngrenzen meist stärker umgewandelt, während
die Aggregate innerhalb der Dolomite frischer sind.
Die kontaktferneren Dolomitmarmore sind besonders stark
beansprucht. Oft ist die Reaktionstextur vollkommen von
den Phasen Serpentin, Chlorit und Phlogopit bzw. Talk
überprägt, die in Art einer "Fließrichtung" das ganze
Gestein durchsetzen.

2.1.3.2. Kalksilikate und calcitführende Marmore

Die Calcitmarmore wechseln mit quarzreicheren Lagen ab,
sie werden im folgenden gemeinsam diskutiert.

Diopsid - Reaktion

Die ersten Karbonataufschlüsse, 750 m vom Kontakt ent-
fernt, beinhalten die Paragenese Quarz-Aktinolit-Calcit-
Salit nach der Modellreaktion



Da die Reaktandenparagenese nicht aufgeschlossen ist, ist
bezüglich des ersten Einsetzens der Reaktion 6)
($\approx$ Isograde) eine Unsicherheit in der Größenordnung von
plus einigen bis einigen 10 Metern vorhanden.

Aktinolith-Anorthit Reaktion

Die quarzreichen, grünlichen und feinstkörnigen Gesteine
führen neben Calcit auch Chlorit. Während in den kontakt-
ferneren calcitführenden Marmoren die Diopsidbildung nach
Reaktion 6) schon zu beobachten ist, konnte in den Kalk-
silikaten in 730 m Kontaktentfernung die Amphibolbildung
nach der folgenden Reaktion festgestellt werden:



Wollastonit - Reaktion

350 m vom Kontakt entfernt wurde erstmalig Wollastonit
gebildet nach der Reaktion



In den Kalksilikaten wird in 200 m Entfernung der Calcit
vollkommen von Wollastonit ersetzt.

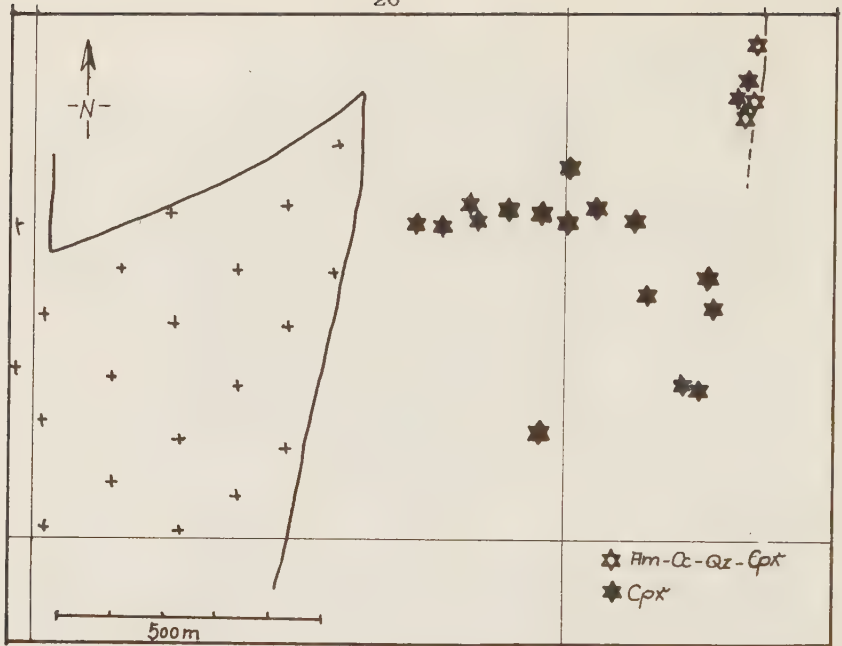


Abb. 22 Diopsidparagenesen nach der Reaktion 6) in Coire Giubhsachain

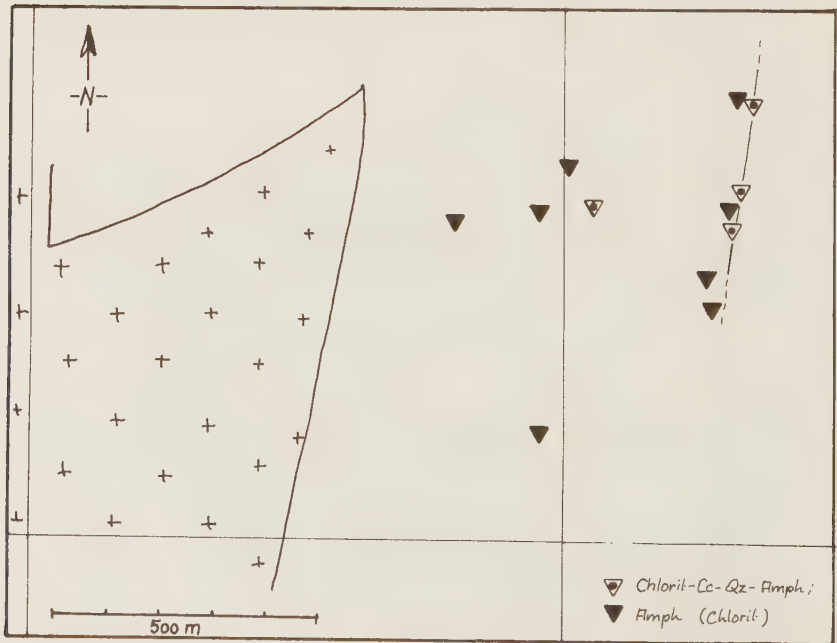


Abb. 23 Paragenesekarte der Chlorit-Reaktion in Coire Giubhsachain

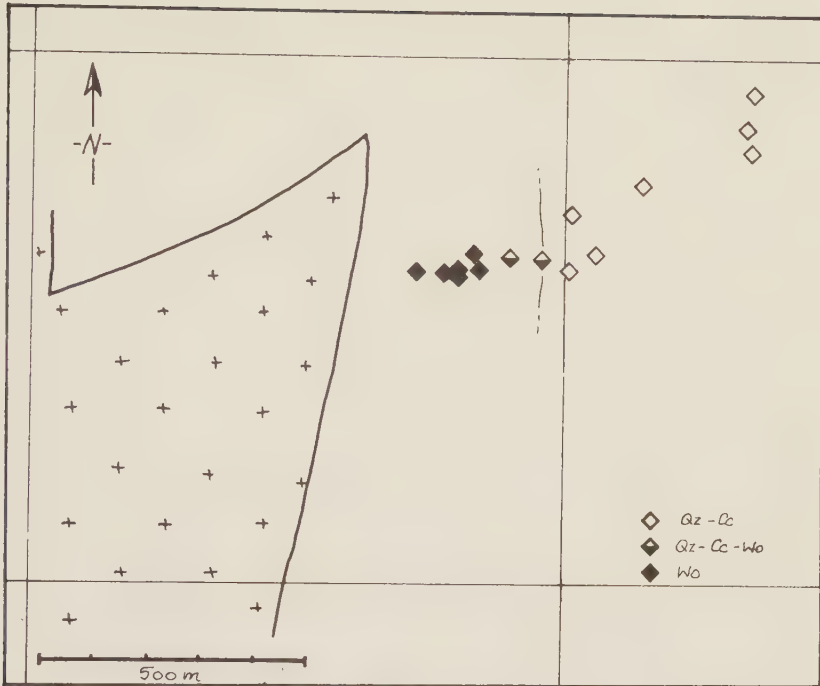


Abb. 24 Wollastonitparagenesen nach der Reaktion 14) in Coire Giubhsachain

Weitere Reaktionen

a) In einigen Proben ist die Paragenese Plagioklas-Calcit-Skapolith stabil. Hierfür kann die Reaktionsgleichung



aufgestellt werden.

b) In der Anwesenheit von Calcit ist die Reaktion von Rutil mit Quarz zu Sphen stets erfolgt.

c) Einzelne Proben, die Granat bzw. Epidot/Zoisit führen, erlauben keinen Rückschluß auf die Bildungsreaktionen.

d) Während in den schwach metamorphen Proben in erster Linie Pyrit und Zinkblenden an Erzphasen vorkommen, sind in den kontaktnahen Proben Magnetkies und Zinkblende verbreitet.

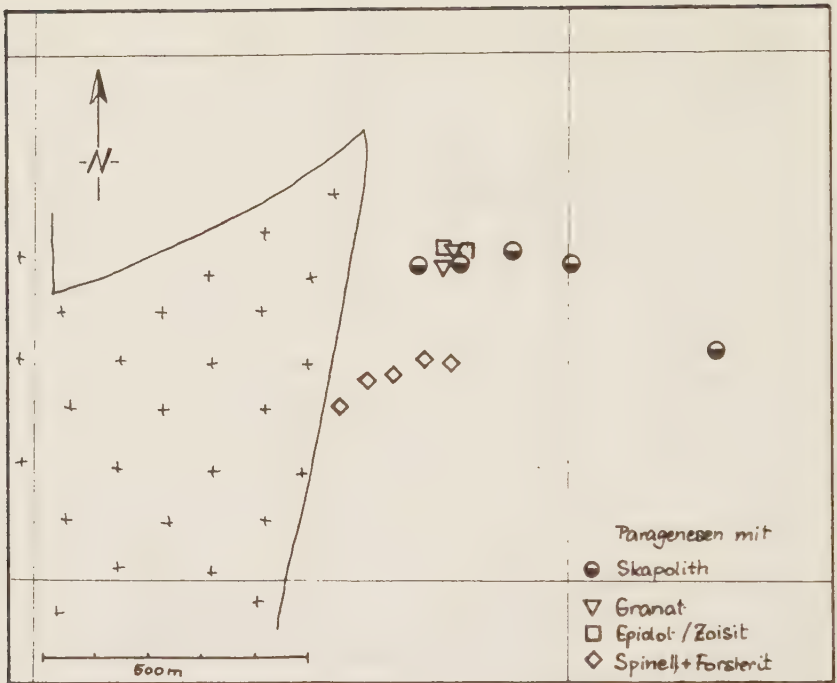


Abb. 25 Weitere Paragenesen in Coire Giubhsachain: Skapolith-Calcit-Plagioklas, Forsterit-Spinell sowie Lage der Granat- bzw. Epidot/Zoisit-führender Proben in der Aureole

Eine Zusammenstellung aller kartierten Isograden in den Karbonaten und Kalksilikaten in Coire Giubhsachain zeigt Abb. 26.

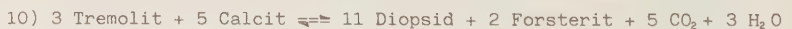
2.1.4. Im Nordwesten des Kontaktes - KENTALLEN

Forsterit-Calcit (9) und Forsterit-Diopsid Reaktion (10)

In Kentalen entspricht die Paragenese Forsterit-Dolomit-Calcit einem vollständigen Ablauf der Reaktion



Zudem führen drei calcitreiche Proben (B118, B120 und B121) Diopsid neben Forsterit, wofür die Reaktion



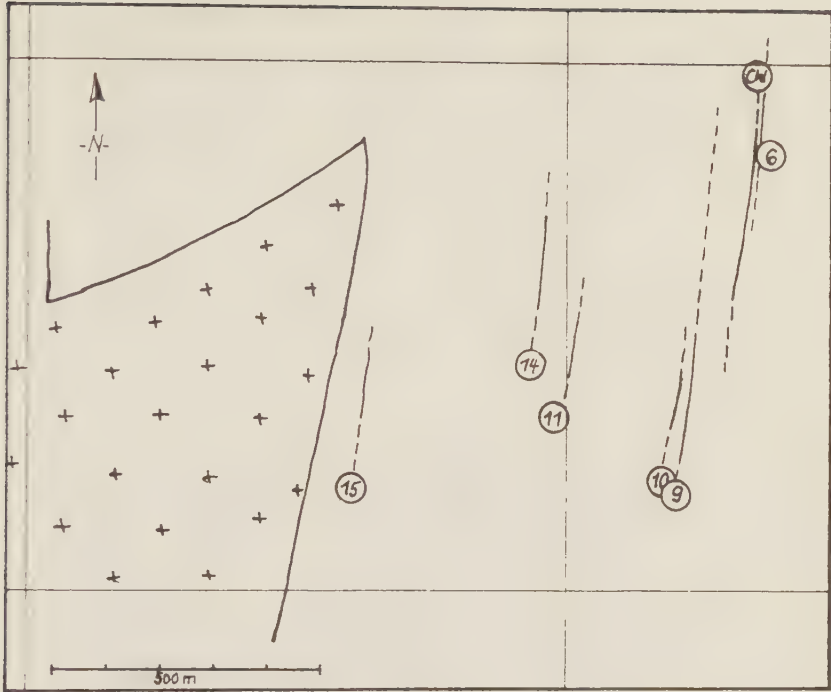


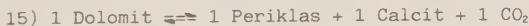
Abb. 26 Bisher kartierte Isograden in den Karbonaten und Kalksilikaten am Nordostkontakt des Intrusivs

anzunehmen ist.

Die beobachteten Paragenesen erlauben keinen Rückschluß, ob der isobar invariante Punkt III mit der 6-Phasen-Paragenese Tremolit-Diopsid-Forsterit-Dolomit-Calcit bzw. die Reaktionsbedingungen bei höherem X_{CO_2} erreicht wurden. Die jeweiligen Reaktanden liegen nicht vor, sodaß für diese Reaktionen keine Isograden kartiert werden konnten.

Periklas-Calcit Reaktion (15)

Die kontaktferneren Dolomitmarmore (B218, B304, B305) zeigen eine Tendenz zum Lagenbau, wobei forsteritreiche Calcit-Dolomit-Lagen mit nahezu forsteritfreien Lagen abwechseln, in denen Brucitaggregate pseudomorph nach Periklas sprossen (siehe Abb.98, S.127). Demnach ist die Gleichgewichtskurve Dolomit - Periklas überschritten worden,



In einigen Proben ist Spinell zu beobachten.

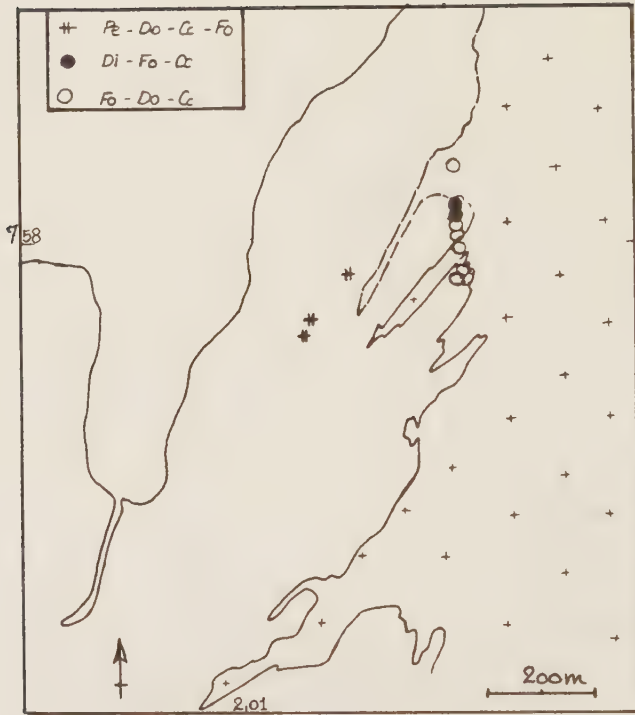


Abb. 27 Paragenesenkarte von Kentallen

Die Paragenesen in diesen Proben entsprechen jenen aus COIRE GIUBHSACHAIN (Nordost-Kontakt) zum Zeitpunkt des höchsten Metamorphosegrades. Die Phasenverteilung in ihnen zeigt hingegen eine größere Vielfalt: Auch hier sind Calcit-Nester mit vielen kleinen Forsteriten innerhalb der Dolomitgrundmasse verbreitet, wobei die häufige Bildung von nahezu forsteritfreien Säumen zum Dolomit hin auffällt, (Abb.28).

Vorzugsweise bilden die Forsterite jedoch "Girlanden", sowohl entlang der Korngrenzen der Calcite als auch unabhängig vom Karbonat innerhalb der Grundmasse. Sie können sich zu makroskopisch sichtbaren Bändern verdichten, Abb.29.

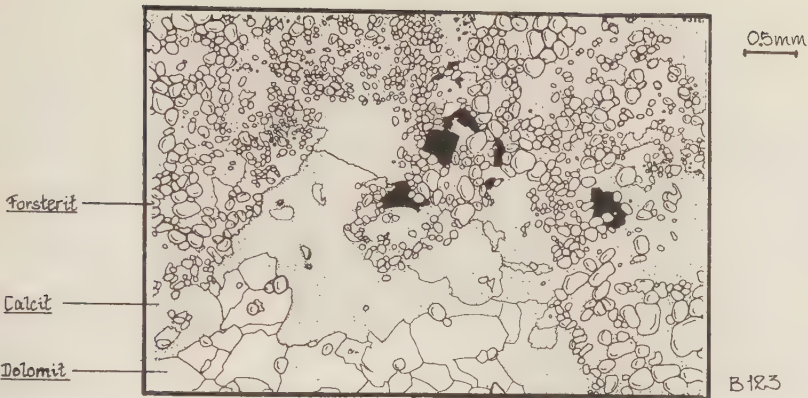


Abb. 28: " Calcitnester " mit vielen kleinen Forsteriten innerhalb einer Dolomitgrundmasse

Die Dolomite zeigen deutlich Lösungserscheinungen, sie werden von Calcit verdrängt. Die Korngröße von Forsterit kann wie die von Diopsid innerhalb einer Probe stark schwanken; während kleine Körner meist eine runde Kornform haben, fallen die größeren durch ihre unregelmäßigen Formen mit vielen Buchtungen und Karbonateinschlüssen auf, siehe hierzu auch Kap. 3.6.3.2., S. 123.

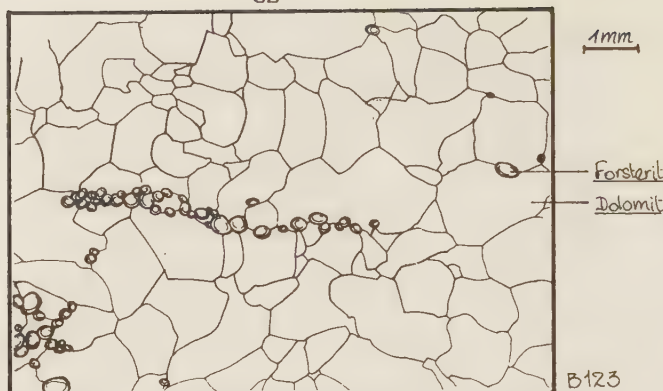


Abb. 29: Forsteritkörner bilden eine "Girlande" in der Dolomitgrundmasse

2.1.5. Isogradenkarte der Gesamtaureole

Einen Gesamtüberblick über die Isograden in der Kontaktau-reole von Ballachulish zeigt Abb. 30.

2.2. Chemismus der beteiligten Minerale und ausgewählten Gesteinsproben

Die Gesamtgesteinsanalysen wurden von T. Dorfner, chem. Labor des mineralogisch-petrographischen Instituts (München) nach der naßchemischen Analysenmethodik durchgeführt. Die Bestimmung des Mineralchemismus erfolgte mit Hilfe der ARL-Mikrosonde des Instituts für Mineralogie und Petrographie in Tübingen, die Analysen wurden nach BENCE & ALBEE korrigiert. Meßmethodik und chemische Analysen der Minerale bzw. die Umrechnung auf Formeleinheiten sind im Anhang 3, S. 144 aufgeführt. Bei der Umrechnung wurde zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} nicht unterschieden.

Die Mikrosondeanalysen der Karbonate wurden im folgenden ausgeklammert, sie werden in einem eigenen Kapitel (2.3., S. 44f) abgehandelt.

A) Dolomitmarmore

Wie die Gesamtgesteinanalysen von Dolomitmarmoren aus Coire Giubhsachain (NW-Kontakt) bzw. Coire Dearg (S-Kontakt) zeigen, ist die Zusammensetzung der Lagen recht inhomogen. Der Silikatgehalt schwankt stark:

PETROGRAPHY OF BALLACHULISH IGNEOUS COMPLEX, W-SCOTLAND.

Thermal aureole zones (*corresponding to "isograds" in pelites) are taken from PATTISON (1984, 1985).

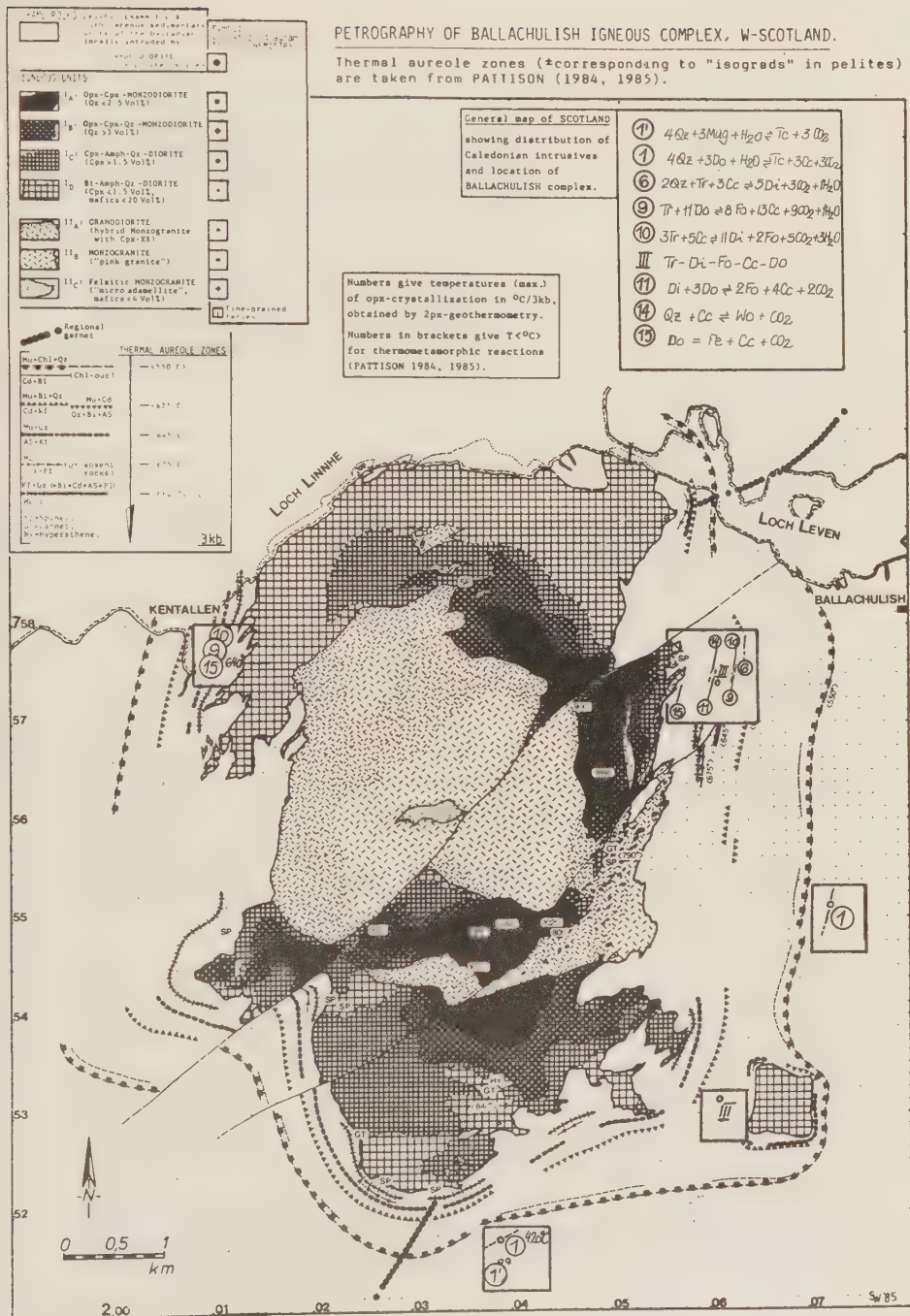
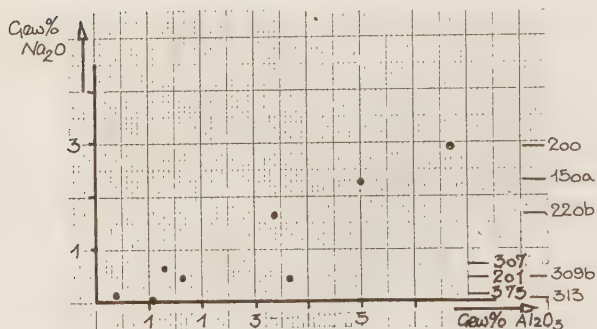
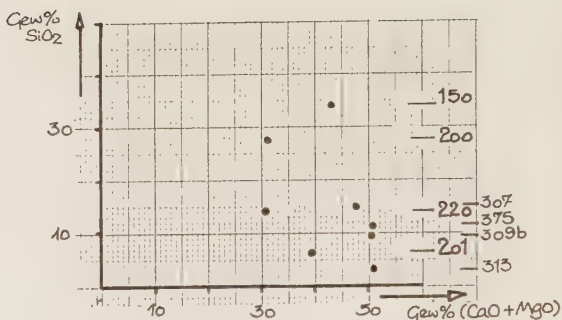


Abb.30 Gesamtüberblick über die Isograden in der Kontaktaureole von BALLACHULISH (nach WEISS, 1987, siehe S.5)

		X_{Fe}
B220	(750m)	.07
B150	(680m)	.01
B307	(500m)	.06
B309b	(450m)	.04
B313	(220m)	.02
B375	(0 m)	.02
B201	(700m)	.27
B200	(550m)	.18



Der Al-Gehalt liegt in einem Bereich zwischen 0 und 7Gew%, der Anteil an Alkalien übersteigt den Wert von 3 Gew% nicht. Die Fe_2O_3 -Gesamt Gehalte in den Proben aus Coire Giubhsachain sind mit maximal 2.1 Gew% gering, die zwei Proben aus Coire Dearg hingegen sind mit 3.3 - 10.9 Gew% deutlich Fe-reicher, die $FeO/(MgO+FeO)$ -Verhältnisse spiegeln sich auch im Mineralchemismus wider:

Talke

Die Talke aus drei verschiedenen Lokalitäten zeigen, mit einer Ausnahme, geringfügige Schwankungen im Chemismus:

					X_{Fe}
B200	($Na_{.03}Ca_{.01}Mg_{5.57}Fe_{.37}Al_{.03}$)	($Al_{.04}Si_{17.96}O_{20}(OH)_4$)	.06		
B201	($Mg_{5.18}Fe_{.75}Al_{.03}$)	($Si_{18.00}O_{20}(OH)_4$)	.13		
B206	($Na_{.02}Mg_{5.67}Fe_{.23}Al_{.06}$)	($Al_{.01}Si_{17.99}O_{20}(OH)_4$)	.04		
B396	($Na_{.03}Ca_{.02}Mg_{5.09}Fe_{.49}Al_{.37}$)	($Al_{.36}Si_{17.64}O_{20}(OH)_4$)	.09		
	($Na_{.03}Mg_{5.37}Fe_{.44}Al_{.08}$)	($Si_{18.03}O_{20}(OH)_4$)	.08		
B223b	($Na_{.05}Ca_{.14}Mg_{5.48}Fe_{.25}Al_{.06}$)	($Al_{.10}Si_{17.90}O_{20}(OH)_4$)	.04		

Der MgFe-Ersatz ist in der Probe B201 mit $X_{Fe} = 0.13$ am höchsten, dies entspricht dem Gesamt-Fe-Gehalt im Gestein. Innerhalb einer Probe kann die Zusammensetzung der Talke

stark variieren: in B396 ist neben dem MgFe-Ersatz der (MgSi-AlAl)-Austausch beachtlich.

Die Talke in B233b mit erhöhtem Ca-Anteil sind vermutlich Produkte der retrograden Metamorphose (Kap.2.1.3.1., S.25) Der Fluor-Gehalt im Talk ist mit 0.15 ± 0.02 Gew%F gering, [B206; analytische Bestimmung durch R.Thielke in München].

Amphibol

In der Kontaktaureole sind nur wenige Dolomite aufgeschlossen, die Amphibolparagenesen enthalten.

		X_{Fe}
B223b	{(K. _{0.2} Na. _{1.6})}{(Na. _{0.5} Ca _{1.9}) [Mg _{4.7} Fe. _{1.0} Ti. _{0.3} Al. _{0.8}](Si _{7.7} Al. _{2.1})O ₂₂ (OH) ₂	0.02
B309	{(K. _{0.1} Na. _{2.3})}{(Ca _{1.94} Mg. _{0.6}) [Mg _{4.9} Fe. _{0.6}](Si _{7.8} Al. _{0.8})O ₂₂ (OH) ₂	0.01

Mit X_{Fe} zwischen 0.01 - 0.03 ist der MgFe-Austausch minimal; der NaAl-Ersatz ist ebenfalls gering, (Si>7.5), sodaß die Amphibole der Proben B223b und B309b dem Endglied TREMOLIT entsprechen.

Der Chemismus der Amphibole in der Probe B220 weicht hingegen stark ab.

		X_{Fe}
B220	{(K. _{0.1} Na. _{0.5})}{(Na. _{2.3} Ca _{1.5} Mg. _{2.7}) [Mg _{4.0} Fe. _{7.2} Mn. _{0.3} Ti. _{0.2} Al. _{1.8}](Al. _{7.5} Si _{7.2})O ₂₂ (OH) ₂	0.14

Der MgFe-Ersatz ist hier viel höher, auch der NaAl-Austausch ist beachtlich (Si<7.5; (Na+K)_A>0.5), sodaß die Amphibole der Gruppe silicic-EDENIT zuzuordnen sind. Die hohen Na- und Al-Gehalte lassen eine Entstehung nach den Reaktionen (2) oder (3) nicht zu. Wie bereits in Kap.2.1.3.1., S.18 ausgeführt, kann mangels Aufschlüssen die Bildungsreaktion für diese Edenite nicht formuliert werden.

Klinopyroxen

Klinopyroxene wurden in 4 verschiedenen Proben analysiert.

		X_{Fe}
B223b	{Na. _{0.3} Ca. _{0.8} }[Mg. _{0.6} Fe. _{0.1} Ti. _{0.1}](Al. _{0.4} Si _{1.9})O ₆	0.01
B307	{Na. _{0.2} Ca. _{0.8} }[Mg. _{0.7} Fe. _{0.2} Al. _{0.1}](Si _{2.0})O ₆	0.02
B309	{Na. _{0.2} Ca. _{0.7} }[Mg. _{0.4} Fe. _{0.5} Al. _{0.1}](Si _{2.0})O ₆	0.06
B309b	{Na. _{0.3} Ca. _{0.7} }[Mg. _{0.6} Fe. _{0.3} Al. _{0.2}](Si _{2.0})O ₆	0.02

Der Al-Anteil in den Tetraederlücken ist sehr gering (B223) Die Pyroxene in der Probe B307 zeigen mit X_{Fe} -Gehalten zwischen 0.01 und 0.06 den maximalen Schwankungsbereich. Sie sind alle als DIOPSIDE zu bezeichnen.

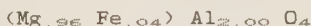
Olivin

In 7 Proben wurde die Zusammensetzung der Olivine bestimmt, davon eine Probe, B217, aus Kentallen NW-Kontakt.

				X_{Fe}
B307	[Ca _{0.1} Mg _{1.90} Fe _{1.10}]	Si _{1.0}	O ₄	0.05
B309	[Mg _{1.94} Fe _{0.06}]	Si _{1.0}	O ₄	0.03
B309b	[Mg _{1.91} Fe _{0.07}]	Si _{1.01}	O ₄	0.03
B312	[Mg _{1.96} Fe _{0.03}]	Si _{1.0}	O ₄	0.02
B315	[Mg _{1.95} Fe _{0.04}]	Si _{1.01}	O ₄	0.02
B375	[Mg _{1.97} Fe _{0.02}]	Si _{1.0}	O ₄	0.01
B217	[Mg _{1.99} Fe _{0.01}]	Si _{1.0}	O ₄	0.00

Auch hier sind die Fe-Anteile ($X_{Fe} = 0.01-0.05$) sehr gering, die Olivine entsprechen dem Endglied FORSTERIT. In Coire Giubhsachain nimmt mit zunehmender Kontaktnähe der Fe-Anteil in den Olivinen ab. Im Vergleich zu den Diopsiden ist der Fe-Anteil in den Forsteriten geringfügig höher.

B375 führt zudem Spinelle



Mit $X_{Fe} = 0.06$ ist die Hercynit-Komponente in dem SPINELL gering.

In den Dolomiten sind stets Glimmer akzessorisch vorhanden, die Chlorite können nach ihrem Chemismus in zwei Gruppen unterteilt werden. B201 und B396 sind die kontaktfernen Proben, die Fe-Gehalte sind mit $X_{Fe} > 0.11$ neben Al-Anteil viel höher als in den kontaktnäheren Proben B309, B312 und B315.

				X_{Fe}
B201	[Mg _{0.05} Fe _{1.44} Ti _{0.02} Al _{2.41}]	(Al _{2.29} Si _{5.67})	O ₂₀ (OH) ₁₆	.15
B396	[Mg _{0.36} Fe _{0.99} Al _{2.49}]	(Al _{2.23} Si _{5.77})	O ₂₀ (OH) ₁₆	.11
B312	[Mg _{0.99} Fe _{0.16} Ti _{0.01} Al _{1.72}]	(Al _{1.50} Si _{5.50})	O ₂₀ (OH) ₁₆	.02
B315	[Mg _{0.27} Fe _{0.13} Al _{2.38}]	(Al _{1.96} Si _{5.04})	O ₂₀ (OH) ₁₆	.01
B309				.04
K ₂₉ Na ₆₀ Ca ₁₀ Mg _{0.61} Fe _{0.34} Mn _{0.3} Al _{2.08}]	(Al _{1.29} Si _{6.71})	O ₂₀ (OH) ₁₆		
B309b				.02
[K ₂₉ Na ₃₅ Ca ₀₄ Mg _{0.95} Fe _{0.20} Ti _{1.11} Al _{0.60}]	(Al _{2.08} Si _{5.92})	O ₂₀ (OH) ₁₆		

Die Hellglimmer sind PHLOGOPITE außer in B394, hier liegt ein MUSKOVIT mit Phlogopit-Biotit Anteilen vor. Auch hier erfolgte der FeMg-Austausch dem Fe-Gehalt im Gestein entsprechend.

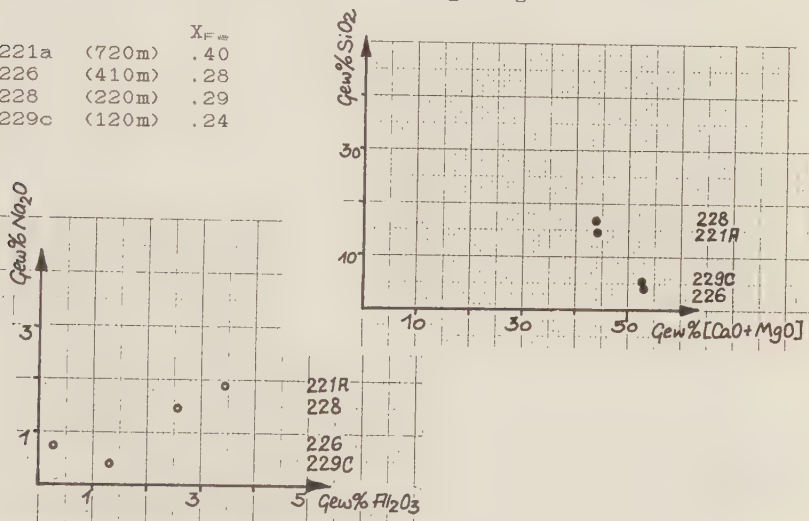
Feldspäte sind nur in den kontaktfernen Proben, B200, B201 und B220 festzustellen.

Da der Fe-Ersatz in den Silikaten i.allg. sehr gering ist, kann für die Dekarbonatisierungsreaktionen das Modellsystem $CaO-MgO-SiO_2-CO_2-H_2O$ angenommen werden. Eine Ausnahme stellt der Edenit in B220 dar, da sein Chemismus erheblich vom Modellsystem abweicht (NaAl-Si Austausch); da keine weiteren Informationen über diese Bildungsreaktion bzw. Weiterreaktion zur Verfügung stehen, wird diese Zusammensetzung bei der Anwendung von T-Xco₂-Schnitten nicht berücksichtigt.

B) Calcitmarmore

Die Zusammensetzung der Calcitmarmore ist ebenfalls inhomogen, wenn sie auch keine so starken Schwankungen zeigt wie die der Dolomitmarmore. Die Gesamt- Fe_2O_3 Gehalte sind mit maximal 1.6 Gew% gering:

		X_{Fe}
B221a	(720m)	.40
B226	(410m)	.28
B228	(220m)	.29
B229c	(120m)	.24



Amphibole

Hier zeigt sich, daß die Amphibole in den Calcitmarmoren über eine große Variationsbreite verfügen.

		X_{Fe}
B221a	{(K _{0.02} Na _{0.14})}{(Ca _{1.83} Mg _{1.14})}	
	[Mg _{3.68} Fe _{1.18} Mn _{0.01} Al _{0.91} (Al _{0.23} Si _{7.77})	0.24
B221b	{(Na _{0.09} Ca _{0.07})}{(Ca _{1.85} Mg _{1.16})}	
	[Mg _{2.89} Fe _{2.00} Mn _{0.04} Al _{0.91} (Al _{1.31} Si _{7.69})	0.40
B226	{(K _{0.06} Na _{0.91})}{(Na _{1.15} Ca _{1.79} Mg _{0.06})}	
	[Mg _{4.32} Fe _{0.52} Mn _{0.01} Ti _{0.07} (Al _{1.94} Si _{7.06})	0.12
B228c	{(K _{0.01} Na _{0.09} Ca _{0.03})}{(Ca _{1.86} Mg _{1.14})}	
	[Mg _{3.87} Fe _{1.40} Mn _{0.01} Al _{0.92} (Al _{1.30} Si _{7.70})	0.28

Die Amphibole der Proben B221a, B221b und B228c haben im Vergleich zu denen in den Dolomitmarmoren höhere Fe-Anteile ($X_{\text{Fe}} > 0.20$). Mit $\text{Si} > 7.5$ und $(\text{Na}+\text{K})_{\text{A}} < 0.50$ entsprechen sie AKTINOLITHEN mit unterschiedlichem Tremolitanteil. Der Fe-Ersatz kann bereits lokal unterschiedlich sein, wie die Proben B221a und b zeigen.

Die Amphibole in B226 hingegen entsprechen aufgrund des viel höheren NaAl- Anteils den EDENITEN.

Klinopyroxene

B301 ist aus Kentallen (NE-Kontakt), alle anderen aus Coire Giubhsachain:

		X_{Fe}
B221b	$(Na_{.02}Ca_{.96})[Mg_{.84}Fe_{.14}] (Al_{.03}Si_{1.97})O_6$	.14
	$(Na_{.04}Ca_{.94})[Mg_{.47}Fe_{.51}Al_{.01}] (Si_{12.01})O_6$	.51
B228a	$(Na_{.03}Ca_{.95})[Mg_{.68}Fe_{.30}Al_{.01}] (Si_{12.01})O_6$	.30
B229	$(Na_{.04}Ca_{.96})[Mg_{.59}Fe_{.38}Al_{.01}] (Si_{12.01})O_6$	.39
B301	$(Na_{.03}Ca_{.97})[Mg_{.94}Fe_{.02}Al_{.03}] (Al_{.02}Si_{1.98})O_6$	.01

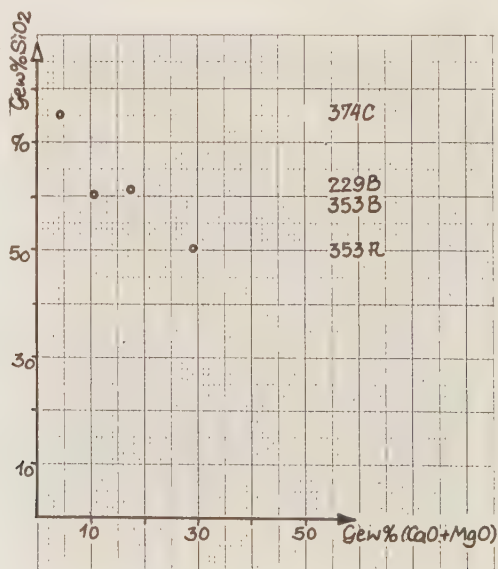
Während in B221b die Amphibole relativ homogen zusammengesetzt sind ($X_{Fe}=0.40$), ist innerhalb dieser Probe der Fe-Ersatz in den Klinopyroxen mit X_{Fe} zwischen 0.14 und 0.51 unterschiedlich.

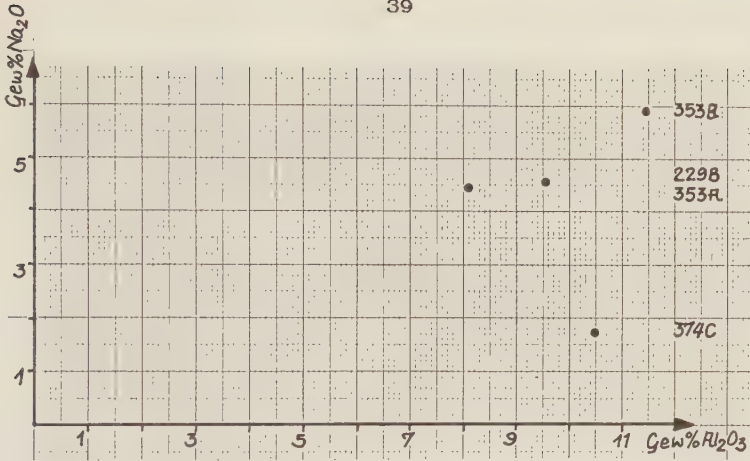
Der Al-Anteil in den Pyroxenen ist sehr gering. Mit Ausnahme von B301 (Kentallen), in der der Pyroxen die Zusammensetzung des Endglieds DIOPSID hat, kann der HEDENBERGIT-Anteil beachtlich sein.

Kalksilikate

Mit über 50 Gew% SiO_2 und CaO-Gehalten bis zu 20 Gew% bilden die Kalksilikate eine eigene Gruppe; die verbreitete Mineralparagenese besteht aus Chlorit, Amphibol bzw. Klinopyroxen. Die FeO-Anteile sind im Gestein im Verhältnis zu $(MgO+FeO)$ sehr hoch und entsprechend die X_{Fe} -Werten in den Silikatphasen.

	X_{Fe}
B353a (730m)	0.51
B353b (")	.58
B374c (430m)	.57
B229b (120m)	.43





Chlorit

Die Chlorite in den Proben B353a und b (730m) und B374 (430m) in Coire Giubbsachain sind innerhalb einer Probe recht homogen. Ihr X_{Fe} -Anteil entspricht etwa dem des Gesamtgesteins.

		X_{Fe}
B353a	[Mg _{5.30} Fe _{3.67} Mn _{0.03} Al _{2.70}](Al _{2.53} Si _{5.47})O ₂₈ (OH)	0.42
B353b	[Mg _{5.67} Fe _{3.82} Mn _{0.02} Al _{2.51}](Al _{2.36} Si _{5.64})O ₂₈ (OH)	0.41
B374	[Mg _{5.54} Fe _{3.86} Mn _{0.08} Al _{2.51}](Al _{2.46} Si _{5.54})O ₂₈ (OH)	0.41

Amphibol

Die Zusammensetzung der Amphibole in den verschiedenen Proben entspricht der von AKTINOLIT bis zu ferro-AKTINOLITH [Si > 0.75, (Na+K)_A < 0.50]. Auch hier kann der MgFe-Austausch innerhalb einer Probe (B353a) unterschiedlich sein. Der NaAl=Si Austausch ist allein in der Probe B353b nennenswert, sodaß hier nach der Nomenklatur von LEAKE, (1978) z.T. aktinolithische Hornblenden vorliegen.

		X_{Fe}
B353a	{(K _{0.03} Na _{0.03} Ca _{0.04})}{Ca _{2.00} [Mg _{3.70} Fe _{1.28} Ti _{0.01} Al _{0.01}](Al _{1.27} Si _{7.73})	0.26
	{(K _{0.02} Na _{0.07} Ca _{0.01})}{Ca _{1.97} Mg _{0.03} [Mg _{2.91} Fe _{1.93} Ti _{0.01} Al _{1.15}](Al _{1.29} Si _{7.71})	0.40
B353b	{(K _{0.01} Na _{1.13} Ca _{1.10})}{Ca _{1.84} Mg _{1.16} [Mg _{2.50} Fe _{2.35} Mn _{0.02} Al _{1.11}](Al _{1.49} Si _{7.51})	0.47
B357b	{(Ca _{0.08})}{Ca _{1.92} Mg _{0.01} [Mg _{2.94} Fe _{1.96} Mn _{0.03} Ti _{0.01}](Al _{1.12} Si _{7.87})	0.40
B358	{(K _{0.02} Na _{0.07} Ca _{0.09})}{Ca _{1.85} Mg _{1.15} [Mg _{2.45} Fe _{2.24} Mn _{0.22} Al _{0.09}](Al _{1.39} Si _{7.61})	0.49
B365a	{(Na _{0.04} Ca _{0.09})}{Ca _{1.96} Mg _{0.04} [Mg _{4.02} Fe _{0.91} Mn _{0.07}](Al _{1.15} Si _{7.82})	0.19
B374	{(K _{0.03} Na _{0.08} Ca _{0.07})}{Ca _{1.86} Mg _{1.20} [Mg _{2.94} Fe _{1.83} Mn _{0.08} Al _{1.14}](Al _{1.43} Si _{7.57})	0.38

Klinopyroxen

In den Pyroxenen ist der MgFe-Ersatz geringer als in den Amphibolen, Probe B374c ausgenommen. Die X_{Fe} -Werte können innerhalb einer Probe schwanken (B365a X_{Fe} von 0.02 - 0.22). Auch hier sind es DIOPSID-HEDENBERGIT- Mischkristalle.

		X_{Fe}
B353a	{Ca _{1.00} }[Mg _{.78} Fe _{.19} Mn _{.01} Al _{.03}](Al _{.03} Si _{1.97})O ₆	0.19
B357b	{Ca _{1.00} }[Mg _{.63} Fe _{.31} Mn _{.01}](Al _{.06} Si _{1.94})O ₆	0.30
B365a	{Ca _{1.01} }[Mg _{.98} Fe _{.02}](Al _{.01} Si _{1.99})O ₆	0.02
	{Ca _{1.02} }[Mg _{.76} Fe _{.22} Mn _{.01}](Si _{1.99})O ₆	0.22
B374c	{Ca _{1.02} }[Mg _{.60} Fe _{.40} Mn _{.02}](Al _{.03} Si _{1.97})O ₆	0.40

2.3. Mg-Calcit - Dolomit Geothermometrie

2.3.1. Allgemeine Einführung

Das System Calcit-Dolomit wurde hinsichtlich der begrenzten Mischkristallbildung experimentell mehrfach untersucht, HARKER & TUTTLE, 1955; GRAF & GOLDSMITH, 1965; GOLDSMITH, GRAF & HEARD 1961; GOLDSMITH & NEWTON (1969). Da das System nahezu unabhängig vom Druck ist, kann es als Geothermometer angewendet werden. Die Asymmetrie der Mischungslücke wird durch die größere Löslichkeit von $MgCO_3$ in Calcit im Vergleich zu $CaCO_3$ in Dolomit bewirkt, sodaß diese Mg-Calcite für die Temperaturbestimmung geeignet sind. Abb.31 zeigt den Mg-Calcit Ast, von PUHAN (1979) aus experimentell ermittelten Daten zusammengestellt. Unter der Annahme einer idealen Festkörperlösung leitete er für diese Kurve folgende Gleichung ab,

$$\log X_{MgCO_3} = [-1414/T(^{\circ}K)] + 0.4869$$

sie gibt für Temperaturen geringer als 600°C eine ausreichende Annäherung an den experimentell bestimmten Kurvenverlauf.

In natürlichen Karbonaten kann der Anteil an $FeCO_3$ in Calciten bzw Dolomiten beachtlich sein. Den Einfluß der Fe-Komponente auf den Dolomit-Calcit-Solvus untersuchten BICKLE & POWELL (1977) und erweiterten das Geothermometer auf das ternäre System $CaCO_3$ - $MgCO_3$ - $FeCO_3$.

In 8 ausgewählten Proben aus Coire Giubhsachain wurden die Karbonate mit der Mikrosonde analysiert. Die ansteigenden X_{MgCO_3} -Gehalte in den Calciten mit zunehmendem Metamorphosegrad ließen erwarten, daß hierdurch der Temperaturgradient in diesem Gebiet bestimmt werden kann. Mit den durch Mg-Calcit-Dolomit Thermometrie ermittelten Temperaturen soll unter Anwendung von P-T-Diagrammen für Dekarbonati-

sierungsreaktionen auf den herrschenden Gesamtdruck während der Metamorphose geschlossen werden. Die Messungen wurden an der ARL-Mikrosonde des Mineralogisch-Petrographischen Instituts der Universität Tübingen vorgenommen. Beschreibung der Analystechnik und Auflistung der Mikrosondeanalysen siehe Anhang 3, S.144.

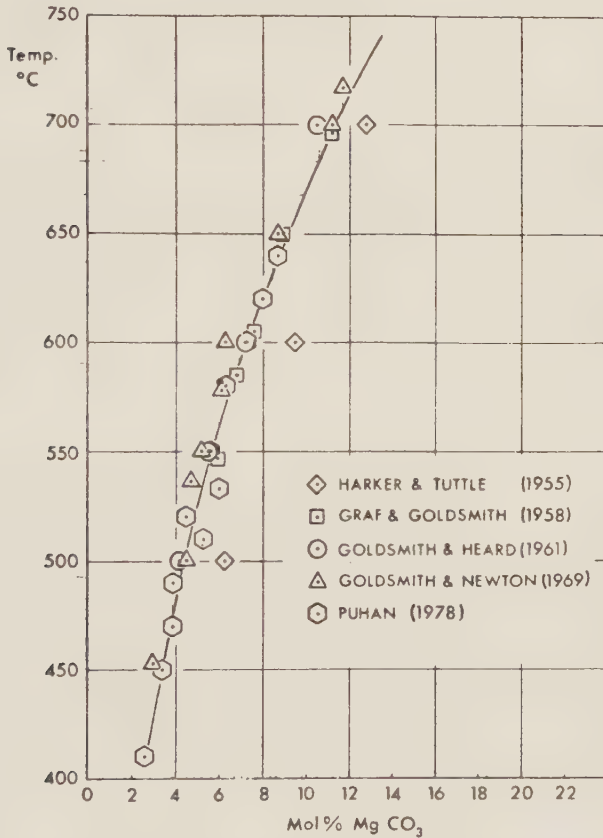


Abb. 31 Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse zur Bestimmung des Mg-Calcitastes des Calcit-Dolomit Solvus durch D. PUHAN (1979). Die eingezeichnete Kurve entspricht dem Mittelwert der Daten.

2.3.2. Anwendung des Calcit-Dolomit-Geothermometers: Darstellung der Problematik an einem Beispiel und Zusammenstellung der Ergebnisse in einem Temperatur-Abstandsdiagramm

Obwohl wenige, kontaktnahe Proben mit deutlichen Dolomit-entmischungen aus dem Mg-Calcit durch mikroskopische Untersuchungen eliminiert wurden, und mit einem möglichst großen Strahldurchmesser (8μ) gearbeitet wurde, um den Einfluß möglicher submikroskopischer Entmischungen auf die Mikrosondeanalysen zu reduzieren, zeigten Messungen des Mg-Gehaltes innerhalb eines Calcitkornes wie auch innerhalb einer Probe große Schwankungsbreiten. Die Probleme, die bei der Diskussion der Ergebnisse zeigten, sollen an Hand eines Beispiels verdeutlicht werden.

Abb.32 zeigt einen Ausschnitt der Probe B375 - jeder Punkt entspricht einer Einzelanalyse; der eingerahmte Teilausschnitt ist in Abb.33 vergrößert abgebildet. Die jeweilig ermittelten Mol% an MgCO_3 in den Calciten liegen zwischen 7.3 und 16.2 Mol%, die damit korrespondierenden Temperaturen zwischen 600°C und 790°C . Es ist auffällig, daß der Kernbereich des Calcitkornes höhere Mg-Gehalte zeigt und damit auf höhere Temperaturen weist. An der Korngrenze zum Dolomit ist es offensichtlich zu einer Anpassung der Zusammensetzung zu niedrigen Temperaturen gekommen. Hieraus läßt sich schließen, daß die höhere Temperatur als die mindesterreichte während des Reaktionsablaufes anzunehmen ist.

Alle Analysen, die in der Probe B375 gemessen wurden, sind in einem Histogramm zusammengefaßt (Abb.34); jedes Kästchen entspricht einer Punktanalyse. Zusätzlich wurden die Analysen, die zu einer Kernzone des oben beschriebenen Calcitkornes gehören schwarz ausgemalt, diejenigen der Randzone schraffiert. Die oben gezeigte große Schwankungsbreite der Mg-Gehalte sowie der entsprechenden Temperaturen über etwa 200° ist nicht nur innerhalb eines Kornes, sondern in der gesamten Probe zu beobachten.

In einem Temperatur-Abstandsdiagramm sind sämtliche Calcitanalysen im Nordosten der Kontaktaureole zusammengestellt (Abb.35). Um eine Verfälschung der Ergebnisse durch mögliche Schnitteffekte zu vermindern, wurden jeweils die fünf höchsten und niedrigsten Analysenwerte gestrichen. Die Bandbreite der verbleibenden Werte ist jeweils durch einen Balken ausgezeichnet. Aus den oben bereits diskutierten Gründen ist jeweils die obere Balkenschranke ($\triangle$ Kreis) als die mindest erreichte Temperatur während der Thermometamorphose anzunehmen.

Abb.36 zeigt ein Temperatur-Abstandsdiagramm mit den Ergebnissen nach der Anwendung des Calcit-Dolomit-Geothermometers, hier jedoch nur mit Balken und anzunehmender Mindesttemperatur (Kreise). Die schwarzgefärbten Dreiecke zeigen die Lage der jeweiligen Isograden im Profil. Für die Dekarbonatisierungsreaktionen läßt sich demnach eine jeweils erreichte Mindesttemperatur annehmen. Hinsichtlich der Reaktion 6) gilt für die Temperatur eine gewisse

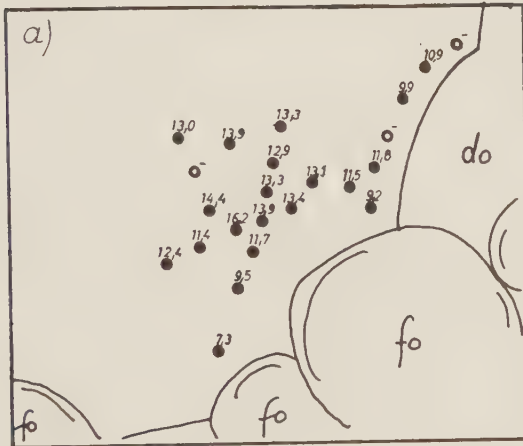


Abb.32 Ausschnitt der Probe 375 - jeder Punkt entspricht einer Einzelanalyse



Abb.33 Vergrößerte Darstellung der in Abb.32 eingerahmten Teilausschnittes:

a) die jeweils ermittelten Mol% an MgCO_3

b) die dazu korrespondierenden Temperaturen

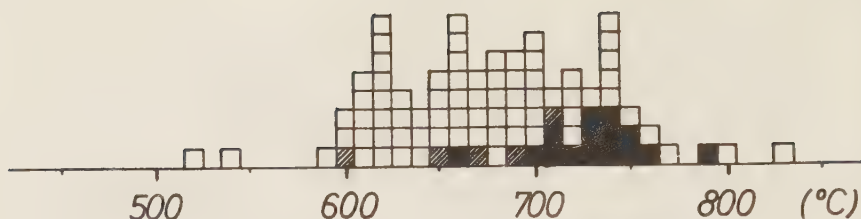


Abb. 34 Verteilung der in Probe 375 gemessenen Analysen auf der Temperaturachse. Jedes Kästchen entspricht einer Punktanalyse. Schwarzgefärbt sind die Werte aus der Kernzone des Calcitkornes von Abb. 32, die der Randzone sind schraffiert.

Unsicherheit, da die genaue Lage der Isograden mangels Aufschluß nicht ermittelt werden konnte, (Kap. 2.1.3.2., S. 25). Die Temperatur für Reaktion 9) wurde extrapoliert. Die "Reaktionstemperaturen" für die Proben B307, B309, B315 und B375 liegen auf einer Geraden, sodaß ein hypothetischer Temperaturgradient angenommen werden kann. Im Vergleich dazu sind die Werte der Proben B220 und B223 um 50° zu niedrig. Es ist zu beachten, daß in diesen Proben jeweils die Produktparagenesen vorliegen, und somit u.U. mangels Reaktionsumsatzes die Anpassung an die neuen Bedingungen nicht mehr erfolgte. Die Temperatur für B312 ist mit 770°C sicherlich zu hoch. Nach der angenommenen Temperaturgeraden müßte sie bei 690°C liegen, dem Histogramm zufolge ist jedoch eine Mindesttemperatur von 720°C anzunehmen. Es ist zu berücksichtigen, daß die Dolomite in dieser Probe an einigen Stellen starke Auflösungserscheinungen zeigen und der freiwerdende Raum von Calcit eingenommen wird. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, daß in den Reaktionscalciten möglicherweise noch Dolomitreste erhalten sind, die lichtoptisch nicht festgestellt werden können, die jedoch insgesamt die Ergebnisse nach oben verfälschen. Die Temperatur für B317 ist mit 490°C wesentlich zu niedrig. Dem kieseligen Anteil in dem Karbonat entsprechend dürfte der Reaktionsumsatz zu gering gewesen sein. Zugleich ist anzunehmen, daß die retrograde Equilibrierung in dieser Probe fortgeschritten ist, der Anteil an Brucit ist verhältnismäßig hoch.

2.3.3. Temperaturen und zugehörige X_{Co_2} -Werte in anderen Dolomitlagen

Im Süden der Kontaktaureole wurde die Talk-Calcit-Isograde kartiert. Nach Anwendung der Calcit-Dolomit Thermometrie ergibt sich eine Mindesttemperatur von 420°C. Nach dem T- X_{Co_2} -Diagramm (Abb. 32) betrug der X_{Co_2} -Gehalt während des Reaktionsablaufs nicht mehr als 0.06 (bei 3kb, siehe hierzu Kap. 2.4., S. 46ff).

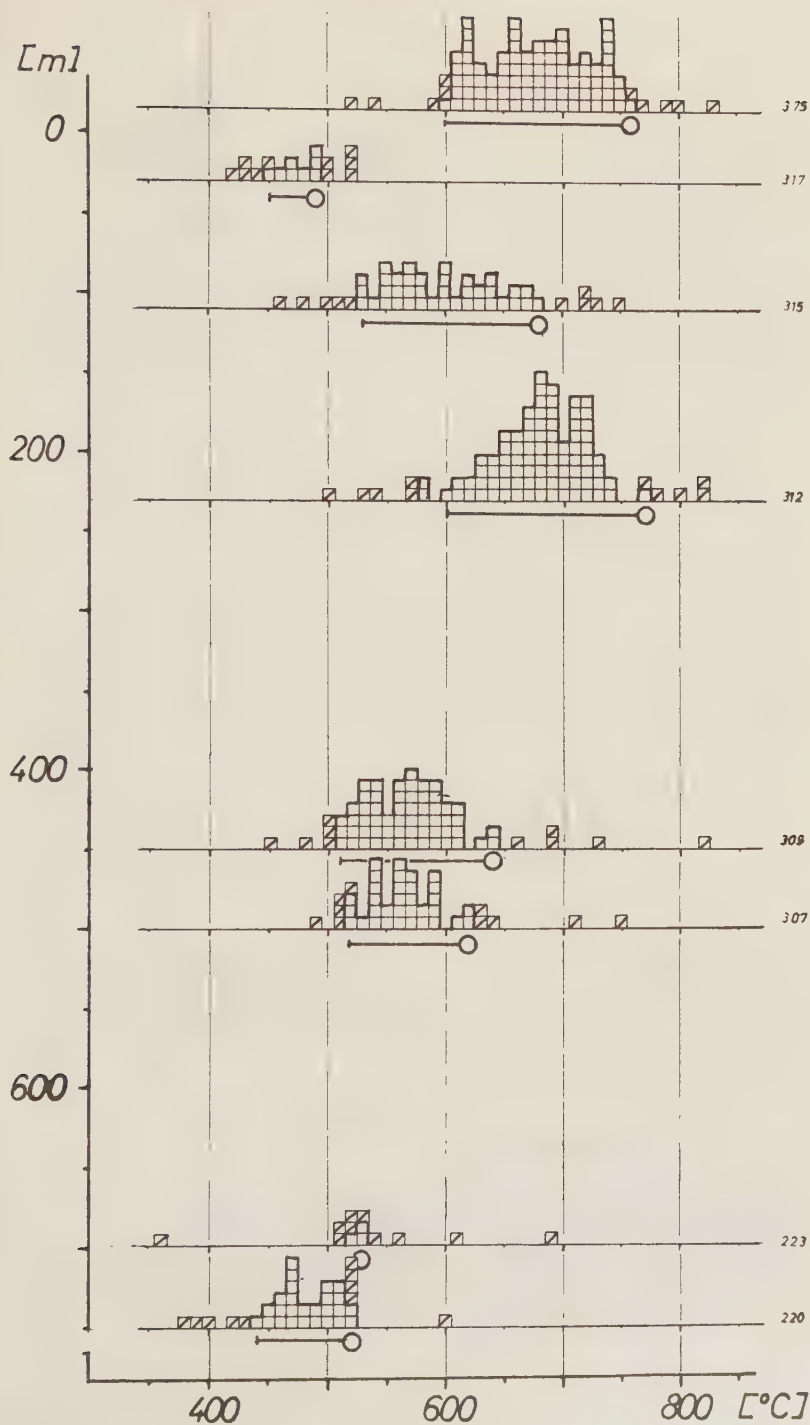


Abb. 35 Temperatur-Abstandsdiagramm mit sämtlichen Calcitanalysen
für den Nordostkontakt

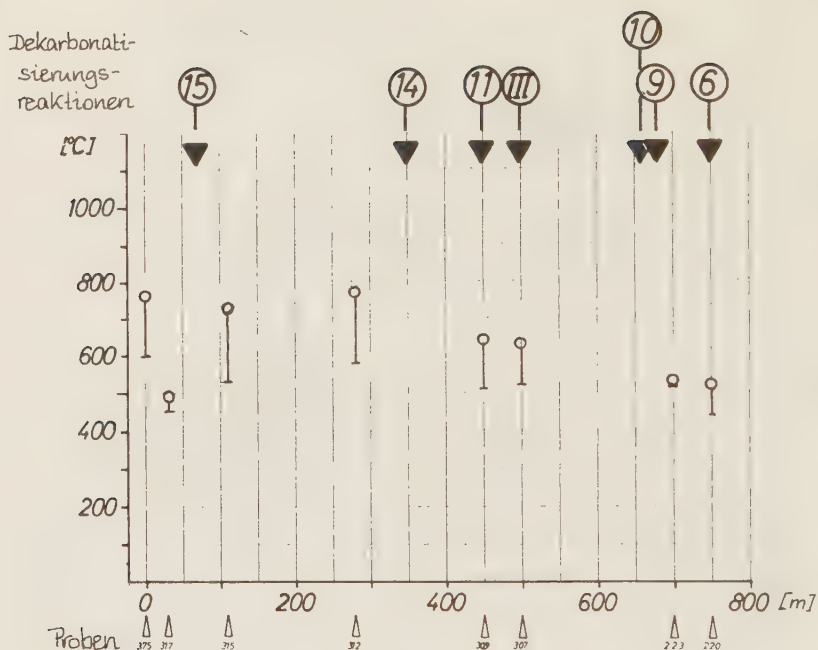


Abb. 36 Temperatur-Abstandsdiagramm für den Nordostkontakt. Die Balken zeigen die Schwankungsbreite der aus den Messungen abgeleiteten Temperaturen, die schwarz-gefärbten Dreiecke die Lage der jeweiligen Isograden im Profil.

In Kentallen, NE-Kontakt, ergibt die Karbonatthermometrie eine Temperatur von 640°C. Da die Reaktionsparagenese jener höchsttemperierten in Coire Giubhsachain unmittelbar am Kontakt entspricht, muß diese Temperatur als zu niedrig angenommen werden.

2.4. Zur Druckfestlegung

2.4.1. Anwendung von P-T-Xco₂-Diagramme

GOTTSCHALK & METZ (1986, unveröff.) errechneten auf Basis experimentell gewonnener Daten für die im allgemeinen bi-varianten Dekarbonatisierungsreaktionen (6), (9), (11) und für die isobar invarianten Paragenese III je eine Kurven-

schar von X_{CO_2} -Werten im Druck-Temperatur-Diagramm. Ist die Temperatur für eine bestimmte Reaktion bekannt, kann dem entsprechenden Diagrammen entnommen werden, innerhalb welcher Druck- und CO_2 -Konzentrationsintervalle die Reaktion möglich ist. Die Reaktionskurve der 6-Phasen Paragenese III ist univariant, in diesem speziellen Fall erhält man für eine bestimmte Temperatur einen bestimmten Druck und einen bestimmten X_{CO_2} -Wert – und mit den jeweiligen Unsicherheiten ebenfalls ein Intervall, (KÄSE & METZ, 1980). Mit den aus der Anwendung des Calcit-Dolomit-Geothermometers ermittelten Reaktionstemperaturen erhält man mit Hilfe o.g. P-T- X_{CO_2} -Stabilitätsdiagramme (Abb.37-40) entsprechende Druckintervalle, die in Abb.41 bzw. Tab.7 zusammengestellt sind.

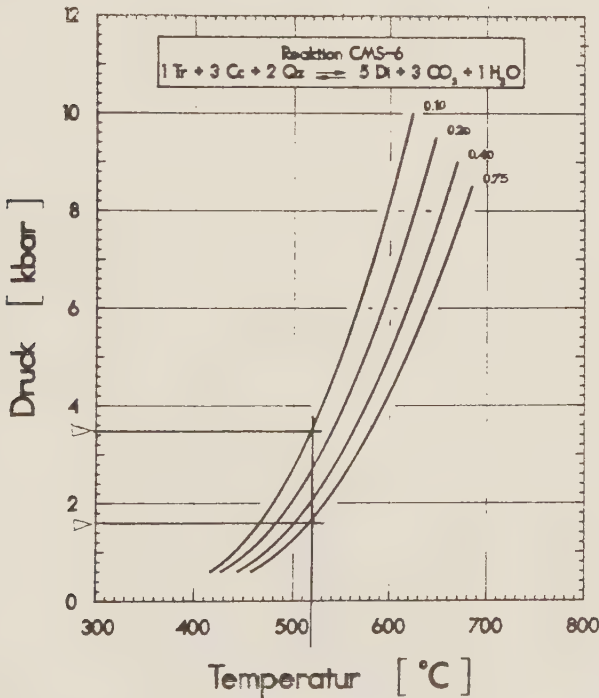


Abb.37 P-T- X_{CO_2} -Stabilitätsbereich der Gleichgewichtsparagenese nach der Reaktion 6), GOTTSCALK & METZ (1986, unveröff.)

Reaktion-9

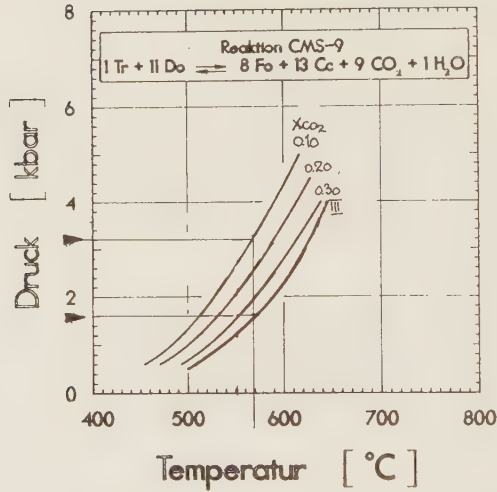


Abb.38 P-T- X_{CO_2} -Stabilitätsdiagramm der Gleichgewichtsparagenese nach der Reaktion 9), GOTTSCHALK & METZ (1986 unveröff.)

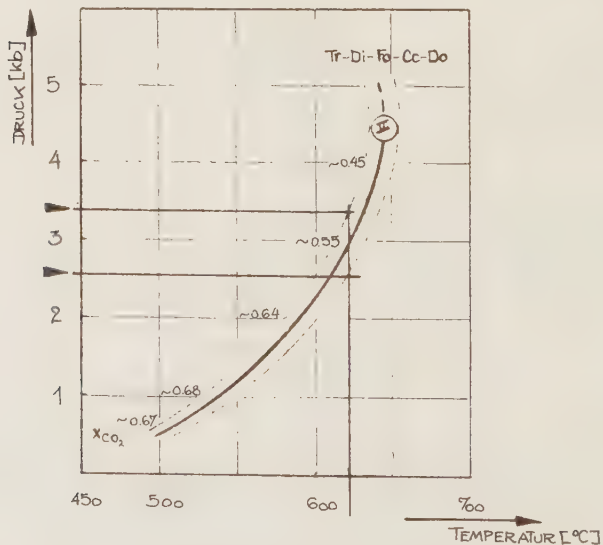


Abb.39 P-T- X_{CO_2} -Stabilitätsbereich der 6-Phasen-Paragenese Tremolit - Diopsid - Forsterit - Calcit - Dolomit GOTTSCHALK & METZ (1986, unveröff.)

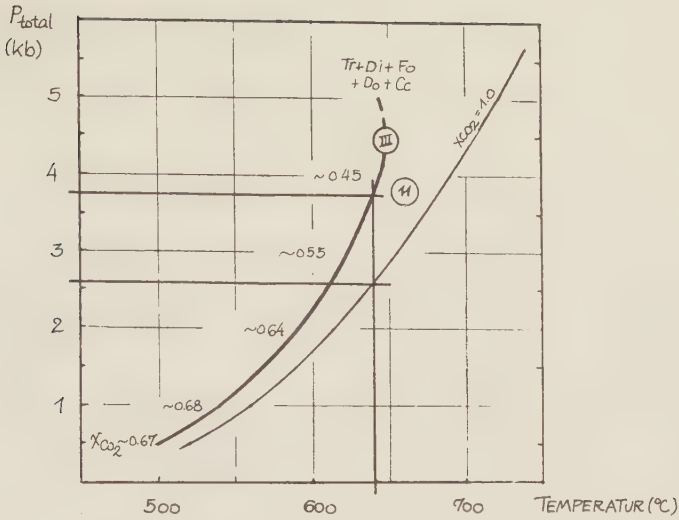


Abb.40 P-T-Xco₂-Stabilitätsbereich der Gleichgewichtsparagenese nach der Reaktion 11) 1 Di + 3 Do $\rightleftharpoons$ 2 Fo + 4 Cc + 2 CO₂ GOTTSCHALK & METZ (1986, unveröff.)

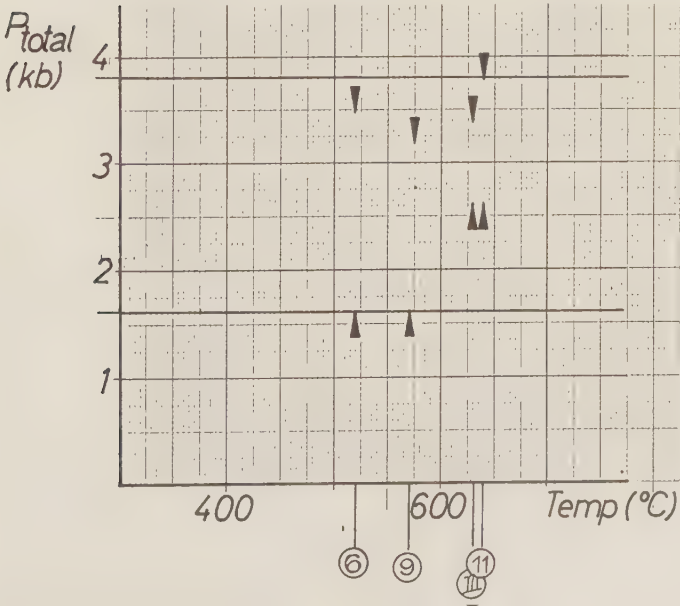


Abb.41 P-T-Diagramm mit den jeweiligen Druckintervallen, aus den P-T-Xco₂-Stabilitätsdiagrammen ermittelt

	Temperatur	Druckintervall	Druckmittelwert
Reaktion 6)	520 °C	1.6 - 3.5 kb	2.6 ± 1.0 kb
Reaktion 9)	570 °C	1.6 - 3.2 kb	2.4 ± 0.8 kb
6-Phasen-Paragenese	630 °C	2.6 - 3.4 kb	3.0 ± 0.4 kb
Reaktion 11)	640 °C	2.6 - 3.8 kb	3.2 ± 0.6 kb

Tab. 7 Resultierende Druckintervalle für die Gleichgewichtsparagenesen bei jeweilig festgelegter Temperatur und entsprechenden X_{CO_2} -Werten

Rein rechnerisch ergibt sich hieraus ein Gesamtmittelwert von 2.85 kb, der insbesondere durch die Werte der 6-Phasenparagenese III und auch der Reaktion (11) stark eingegrenzt wird. Einen Wert von 2.9 ± 0.6 kb gibt PATTISON (1985) an; der Vergleich mit diesem, aus petrologischen Gesamtbetrachtungen ermittelten Wert entspricht dem hier ermittelten überraschend gut.

Unter Berücksichtigung der bisher getroffenen Einschränkungen erscheint es aus pragmatischen Gründen sinnvoll, beim Ablauf der Dekarbonatisierungsreaktionen hier einen Druck von 3 kb anzunehmen.

2.4.2. T- X_{CO_2} -Schnitt bei dem ermittelten Druck von 3 kbar

Abb.42 zeigt nun einen T- X_{CO_2} -Schnitt bei 3 kbar. Die Reaktionskurven wurden von METZ & GOTTSCHALK, Tübingen (GOTTSCHALK, 1984) auf breit angelegter Basis experimenteller Daten berechnet; für die Kurven der Talk-Reaktion (1') und Wollastonitreaktion (14) gibt GOTTSCHALK mangels ausreichender experimenteller Daten eine maximale Genauigkeit von $\pm 20^\circ$ an. Für die Periklas-Calcit Reaktion (15) wurde die Gleichgewichtskurve mit dem Rechenprogramm T- X_{CO_2} von PERKINS & REUSSER (1986, unveröff.), ETH-Zürich bestimmt.

Dem T- X_{CO_2} -Schnitt kann nun für die jeweiligen Reaktionen ein Temperaturintervall entnommen und in das Temperatur-Abstandsdiagramm eingetragen werden. Abb.43 zeigt das modifizierte Temperaturprofil, der hypothetische Temperaturgradient ist gestrichelt eingezeichnet. Die resultierenden Temperaturen für die verschiedenen Isograden können nun in das T- X_{CO_2} -Diagramm (3kb) eingetragen und ein X_{CO_2} -Pfad für die jeweilige Karbonatlage angenommen werden, (Abb.44), wobei der angenommene Verlauf in der Calcit-reichen Lage nur auf zwei Angaben beruht.

Wie zu sehen ist, ändert sich in der dolomitischen Lage innerhalb eines Temperaturintervalls von nur 60° die Zusammensetzung der fluiden Phase von $X_{CO_2} = 0.2$ zu einem Wert von 0.8! Somit kann angenommen werden, daß während des Reaktionsablaufes die Zusammensetzung gepuffert und von benachbarten Lagen bzw. dem Intrusiv keine fluide Phase zugeführt wurde. Nach dem vollständigen Reaktionsumsatz muß das Puffersystem "zusammengebrochen" sein, wodurch bei fortschreitender Temperaturerhöhung eine starke Verdünnung des hohen CO_2 -Gehaltes (mind. 0.8 in der fluiden Phase) einsetzte.

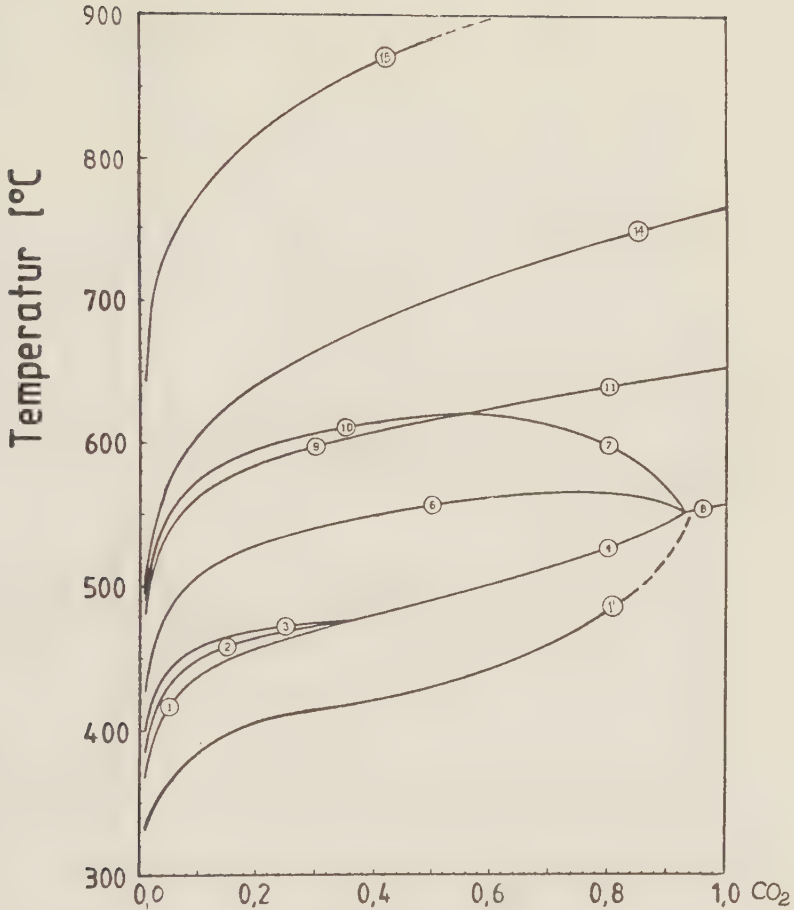


Abb. 42 T-X_{CO₂}-Diagramm bei 3 kbar; Reaktionen 1) - 14) auf Basis experimenteller Daten berechnet von GOTTSCHALK (1984)
Gleichgewichtskurve von Reaktion 15) mit Rechenprogramm T-X_{CO₂} von PERKINS & REUSSER (1986) bestimmt (unveröff.)

Der X_{CO₂}-Wert beträgt bei Erreichen der Dolomitzerse-
tungskurve (15) nur noch 0.05. Es ist anzunehmen, daß mit dem
Einsetzen dieser Reaktion die Zusammensetzung der fluiden
Phase wieder gepuffert, ein Wert von 0.1 jedoch nicht we-
sentlich überschritten wurde, (Kontakttemperatur 780°C).
Das heißt zugleich, daß beim Erreichen der maximalen
Temperatur während der Metamorphose die Zusammensetzung
der fluiden Phase bereits auf der wasserreichen Seite lag.

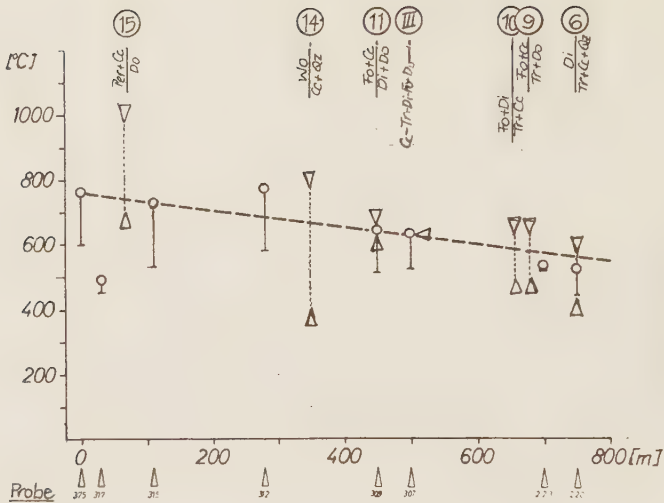


Abb. 43 Temperatur-Abstandsdiagramm mit einem möglichen Temperaturgradienten gestrichelt eingezeichnet, die aus den Mg-Gehalt resultierende Temperaturintervalle sind als Balken, diejenige für die Dekarbonatisierungsreaktionen als Δ dargestellt.

Isograde	angen. Temperatur	result. X_{CO_2} -Wert
Dolomitische Lage:		
9) (680 m)	580 °C	0.2
10) (660 m)	590 °C	0.2
6-Phasen-P. (500 m)	630 °C	0.55
11) (450 m)	640 °C	0.8
15) (120 m)	740 °C	0.05
Calcitische Lage:		
6) (750 m)	560 °C	0.55
14) (350 m)	670 °C	0.32

Tab. 8 Angenommene Temperaturen aufgrund des in Abb. 43 eingezeichneten Temperaturgradienten für sechs Reaktionen sowie der isobar invarianten Paragenese und der daraus resultierende X_{CO_2} -Werte nach T- X_{CO_2} -Diagramm, Abb. 42

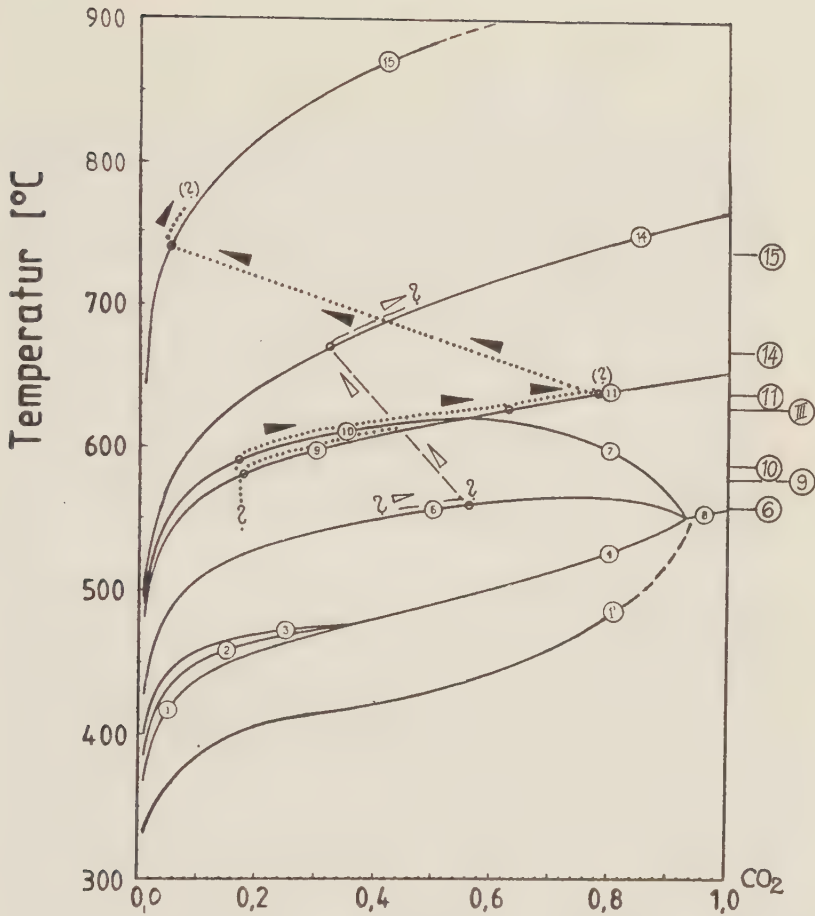


Abb. 44 T-Xco₂ - Diagramm mit den ermittelten Temperaturen (Tab. 8) für die verschiedenen Reaktionen (Kreise), und den hieraus resultierenden Xco₂ -Entwicklungen in den jeweiligen Karbonatlagen.
 Xco₂ -Entwicklung in den kieseligen Dolomiten
 ---- Xco₂ -Entwicklung in den Calcitmarmoren/
 Kalksilikaten

Für die retrograde Thermometamorphose können zwei Eckdaten angegeben werden (experimentelle Ergebnisse von KITHARA & KENNEDY, 1967):

Die Umwandlung von Periklas zu Brucit setzt bereits beim Unterschreiten einer Temperatur von 690°C ein, die Zersetzung von Forsterit in Serpentin und Brucit hingegen bei etwa 470°C, (H₂O-Druck von 3 kbar).

2.5. Diskussion

Im Kontakthof des Ballachulish-Intrusivkomplexes wurden Karbonate auf abgelaufene Reaktionen hin untersucht, allein die wenigen Karbonatlagen erlauben für sich keine vollständige Kartierung eines Isogradennetzes. Vergleicht man die Lage dieser Isogradenfragmente mit den entsprechenden Abschnitten, die von PATTISON (1985) in den Peliten erarbeitet wurden, fällt auf, daß insbesondere die Talk-Calcit Isograde den asymmetrischen Verlauf der Muskovit-Chlorit-Quarz Isograde nachzeichnen.

Umfangreiche Analysen der Karbonate und Kalksilikate zeigen eine große Variationsbreite im Chemismus. In den Amphibolen und Pyroxenen der Calcitmarmore und Kalksilikate kann der Mg-Fe-Ersatz beachtlich sein. Die große Variationsbreite der FeO-Gehalte in diesen Mineralen ist auf Schwankungen im Chemismus des Sediments zurückzuführen. Demnach sind die Lagen in diesem Gebiet für Aussagen über Elementmigration während der Metamorphose nicht geeignet. Lediglich die Zusammensetzung der Minerale in den Dolomitmarmoren erlaubt die Anwendung des Modell-Systems $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$.

Die Mg-Calcit-Dolomit Thermometrie wurde bisher mit unterschiedlichem Erfolg in den Kontakthöfen verschiedener Intrusiva angewandt, BICKLE & POWELL, 1977; RICE, 1977; SUZUKI, 1977; BURTON & JACKSON, 1979; BOWMAN & ESSENE, 1982; WALTHER, 1983. Die umfangreichen Punktanalysen der Mg-Calcite, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, zeigen eine Inhomogenität der Mg-Gehalte sowohl innerhalb einer Probe wie auch innerhalb einzelner Körner. Die Möglichkeit, daß Entmischungsvorgänge im Mg-Calcit zu zum Teil zu niedrigen Temperaturwerten führen (PUHAN, 1979), kann bei der vorliegenden Arbeit ausgeschlossen werden, da mit submikroskopischen Entmischungserscheinungen allein der teilweise festzustellende Zonarbau nicht geklärt werden kann. Die niedrigen Mg-Gehalte am Rand der Calcite zum Dolomit können auf Reequilibrierungsprozesse zurückgeführt werden. Es bleibt zu diskutieren, inwieweit Wärmezufuhr über eine längere Zeitdauer, d.h. eine Temperung der koexistierenden Calcite und Dolomite während der retrograden Metamorphose, einen Einfluß auf eine Umverteilung der Mg-Anteile hat. Es ist außerdem zu berücksichtigen, daß ein weiterer Vorgang die Mg-Verteilung in den Calciten beeinflussen kann: Experimentelle Untersuchungen von SCHULTZ-GÜTTLER (1986) zeigen eine große Variabilität von X_{MgCO_3} unter konstanten p,T-Bedingungen, die durch den Kationen-Ordnungsgrad des Dolomit bedingt sind.

Demnach ist anzunehmen, daß die höchsten MgCO_3 -Gehalte, die in den Calciten gemessen wurden, der tatsächlich erreichten Temperatur am nächsten kommen. Trägt man die mit der Dolomit-Calcit-Thermometrie ermittelten Temperaturen in das von BUNTBARTH, Klausthal-Zellerfeld (1986)

errechnete Temperaturgradientendiagramm ein, so zeigt sich für vier der insgesamt acht Proben eine gute Übereinstimmung, (Abb.45).

Das von BUNTEBARTH errechnete Diagramm basiert auf der Annahme einer Nebengesteinstemperatur von 250°C zum Zeitpunkt der Intrusion und auf Ergebnissen von WEISS, München (1986), die bei der Bearbeitung der Intrusivgesteine erzielt werden konnten. Demnach ergibt sich für die Kontakttemperatur ein Wert von 800°C für Quarzite, bzw 740°C für Pelite, denen der Dolomit-Calcit- Wert von 770°C entspricht. Aufgrund der getroffenen Auswahlkriterien können demnach die ermittelten Karbonattemperaturen, trotz äußerst schwieriger Randbedingungen, als ausreichend zuverlässig betrachtet werden.

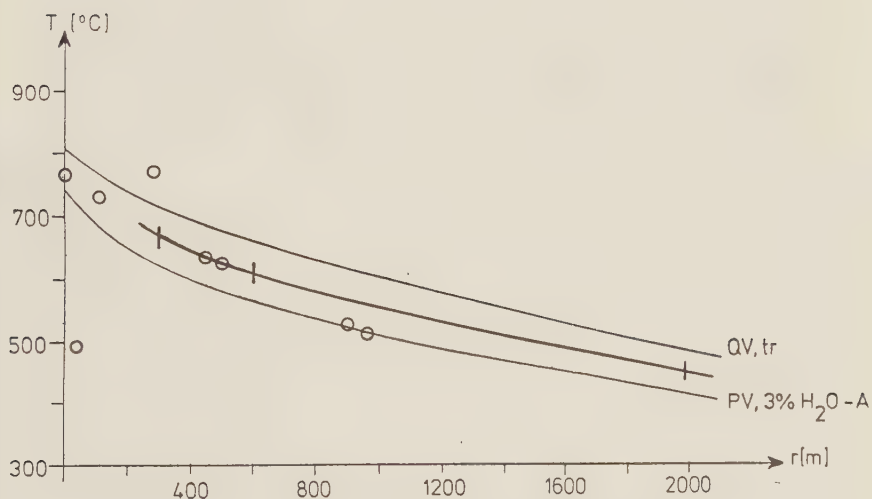


Abb.45 Errechneter Temperaturgradient von BUNTEBARTH (1986)
Die Kreise stellen die durch Anwendung der Karbonatthermometrie ermittelten Mindesttemperaturen dar

Der zunächst als Arbeitsgrundlage angenommene Druck von 2 kb erwies sich als zu niedrig: die hierfür möglichen Temperaturintervalle für die jeweiligen Reaktionen liegen deutlich unterhalb den mittels der Karbonatthermometrie gewonnenen tatsächlichen Werten. Der mit diesen Karbonattemperaturen über P-T-Diagramme ermittelte Druck von 3 kb entspricht überraschend gut dem hiervon unabhängig ermittel-

ten Wert D.PATTISONs von 2.9 ± 0.6 kb. Trotz der diffizilen Sachlage stimmen die erzielten Resultate mit den auf anderen Wegen ermittelten Ergebnissen der verschiedenen Arbeitsgruppen gut überein.

Mit Hilfe der Karbonattemperaturen und dem daraus ermittelten Druck ist nun eine Aussage über die Zusammensetzung der fluiden Phase während der Metamorphose möglich: Innerhalb eines Temperaturintervalls von 150° fordern die beobachteten Reaktionsparagenesen eine Entwicklung des CO_2 -Anteils in der fluiden Phase von 0.2 beim Einsetzen der Reaktionen 9) und 10) bis zumindest 0.8 beim Ablauf von Reaktion 11). Die Periklas-Bildung im kontaktnahen Bereich ist nur unter Annahme einer starken Verschiebung der Zusammensetzung der fluiden Phase von der CO_2 -reichen Seite in Richtung H_2O -reiche Seite möglich, d.h. es muß ein Austausch zwischen den Karbonaten und den benachbarten Peliten und/oder eine Zufuhr von H_2O aus dem intrusiv stattgefunden haben. Es ist zu erwarten, daß solch ein Vorgang zugleich zu einer Anpassung der Sauerstoffisotopenwerte in den Karbonaten an die niedrigen Werte der stofflich unterschiedlichen Gesteinen führt. HOERNES, Bonn, (mündl.Mitt.) bestimmte in Coire Giubhsachain jeweils für Dolomitmarmore, Calcitmarmore und Pelite bis Semipelite

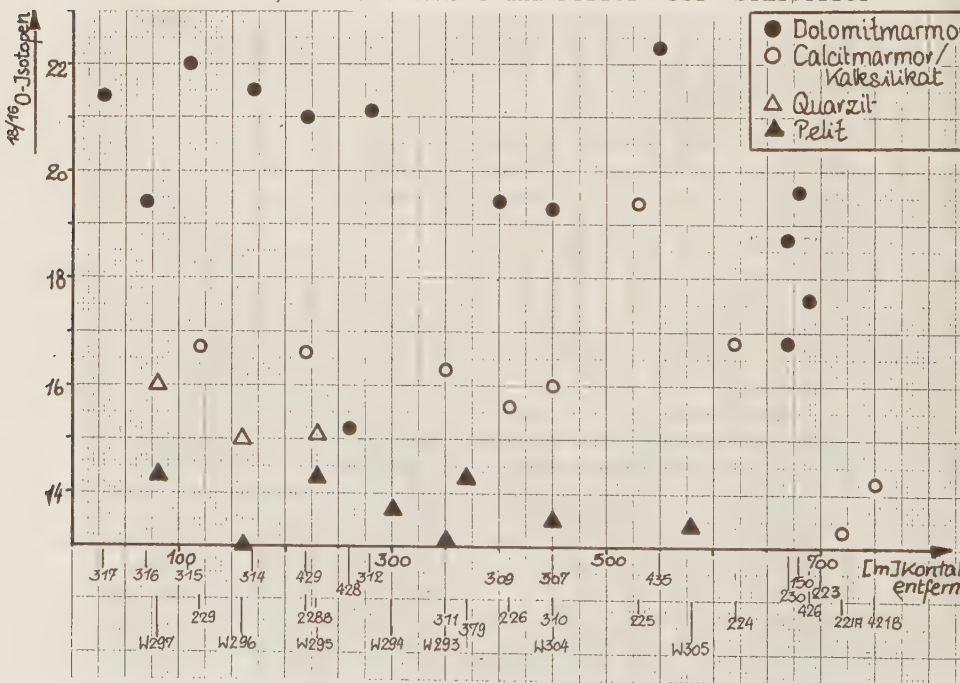


Abb. 46 Sauerstoffisotopenwerte in vier verschiedenen Metasedimenten in Abhängigkeit von den Kontaktentfernung

die $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ der Gesamtgesteine, (siehe Tab.11, Anhang 4, S.172). In Abb.46 sind die Isotopenwerte in Abhängigkeit von der Kontaktentfernung aufgetragen. Bis auf wenige Ausnahmen sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Dolomite höher als 19‰, in der Nähe des Intrusivs sogar über 21‰, während die Werte in den Peliten und Quarziten 15‰ nicht übersteigen. Die δ -Werte in den Calciten hingegen liegen mit etwa 16‰ näher bei denen der Pelite/Quarzite. Hier ist zu berücksichtigen, daß der primäre Anteil an Silikatphasen die Werte mitbeeinflusst (B225, 520m, grobkörniger Calcitmarmor mit wenig Quarz, $\delta^{18}\text{O}$ 19,4‰ ; B221a, 720m, Calcitmarmor mit silikatischen Lagen 13,3‰). Im Gelände zeigten die wenigen aufgeschlossenen Kontakte zwischen Karbonaten und Peliten keinen Reaktionssaum, so daß selbst unmittelbar an den Lagengrenzen kein Stoffaustausch stattfand.

Unter Berücksichtigung dieser Beobachtungen kann lediglich als gesichert gelten, daß während des Reaktionsablaufs keine fluide Phase aus der Umgebung zugeführt wurde. Anzunehmen ist, daß während der Metamorphose kein nennenswerter Austausch der fluiden Phase zwischen den verschiedenen Gesteinen stattfand. Die Frage nach der Entstehung von Periklas kann unter diesen Voraussetzungen mit den zur Verfügung stehenden Einzelerkenntnissen nicht geklärt werden.

3. Reaktionsmechanismen und Massentransport heterogener Reaktionen während der Thermometamorphose kieseliger Karbonate

3.1. Einleitung

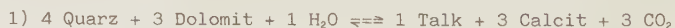
Untersuchungen von Reaktionen in unreinen Karbonaten erfolgten bisher zum einen schwerpunktmäßig zur Erarbeitung von T-Xco₂-Pfaden während der progressiven Metamorphose, (TROMMSDORFF, 1966; TROMMSDORFF, 1972; KERRICK, CRAWFORD & RANDAZZO, 1973; MOORE & KERRICK, 1976; FERRY, 1976; SUZUKI, 1977; RICE, 1977a, b; MASCH, 1977; PUGA & FONTBOTÉ, 1980; BOWMAN & ESSENE, 1982; FLOWERS & HELGESON, 1983; GRANATH, PAPIKE & LABOTKA, 1983). Andere Arbeiten beschäftigen sich mit Reaktionstexturen, wobei solche mit Reaktionssäumen im Mittelpunkt des Interesses stehen: die Schwerpunkte liegen hier auf der Bildung der Säume aus Reaktanden innerhalb einer Karbonatlage einerseits (JOESTEN, 1977; HOERSCH, 1978; SANFORD, 1980; WALTHER & HELGESON, 1980; WALTHER, 1983), andererseits auf der Entstehung metasomatischer Zonenabfolgen zwischen Karbonat und Nebengestein bzw. dem Intrusiv (ORVILLE, 1969; VIDALE, 1969; VIDALE & HEWITT, 1973; A.B. THOMPSON, 1975; FRISH & HELGESON, 1984; SWAPP, 1986).

Die Reaktionssäume stellen jedoch nur einen Teil der üblichen Reaktionstexturen dar, die während der prograden Metamorphose entstehen können. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde für drei verschiedene Kontaktaureolen die Verbreitung der Mikrotexturen in den kieseligen Karbonaten mit der Fragestellung untersucht, ob bei der Ausbildung der verschiedenen Texturen in Abhängigkeit von der Kontaktentfernung eine Systematik vorliegt. Die kieseligen Dolomite der Kontaktaureole von Monzoni, N-Italien, erwiesen sich hierfür als besonders günstig, da entlang eines Profils die Entwicklung der Reaktionstextur für drei verschiedenen Reaktionen verfolgt werden konnte, (Abb.8, S.12). Die intensive Beprobung dieser Aureole durch Prof. Dr. MASCH ermöglichte den Zugriff auf eine umfangreiche Probenserie als Basismaterial für diesen Teil der Arbeit.

3.2. Mikrotexturtypen und deren Verteilung entlang eines Profils in der Kontaktaureole von MONZONI

3.2.1. Talk-Calcit-Reaktion

Die Bildung von Talk mit Calcit nach Dolomit und Quarz ist die erste Reaktion, die in den kieseligen Karbonaten der Kontaktaureole von Monzoni abläuft.



Die erste Probe mit dieser Paragenese wurde in einer Entfernung von 770 m vom Kontakt entnommen. Die Isograde selbst ist nicht aufgeschlossen. Der Vergleich dieser Probe mit jenen näher zum Kontakt (670 m) zeigt, daß die Ausbildung einer Koronatextur ab Reaktionsbeginn bis zum vollständigen Reaktionsablauf beibehalten wurde. Die Saumabfolge in den Mikrotexturen ändert sich jedoch in einer charakteristischen Weise. Um eine Chronologie der Saumabfolgen erarbeiten zu können, wurden auf Dünnschliffen von zwei Proben (M537, 700m Kontaktentfernung, M533, 670m) alle Reaktionsorte dokumentiert und die Variationsbreite der Texturen durch 5 Symbole gekennzeichnet, wie aus Abb.47 zu ersehen ist.

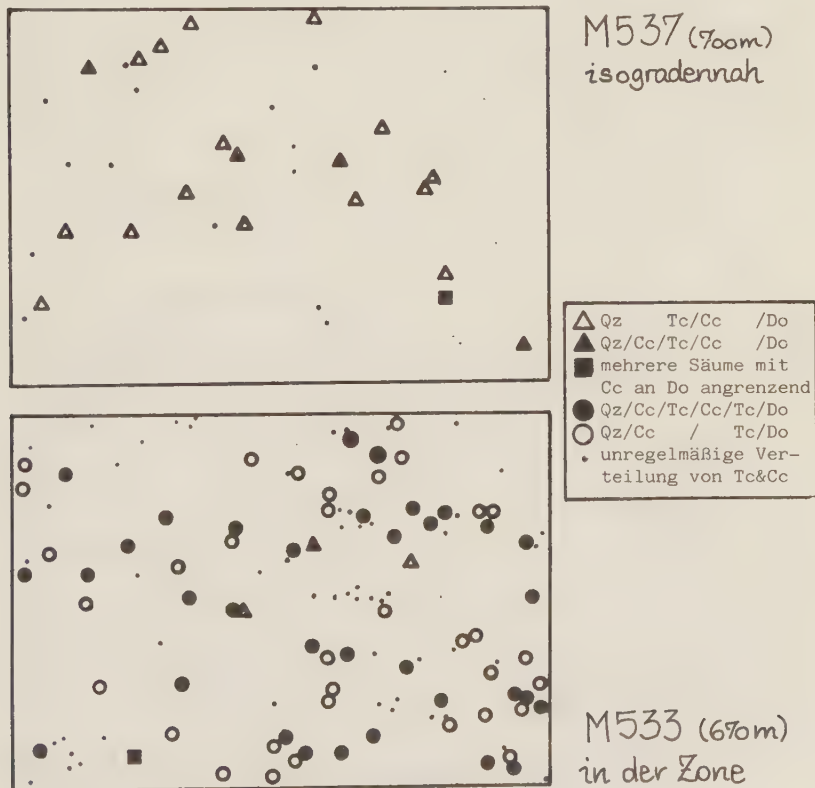


Abb.47 Mikrotexturtyp-Verteilung in den Proben M537 und M533
Bildausschnitt entspricht etwa 10mm x 7 mm

Der Talk ist feinschuppig bis faserig. Die vielen einzelnen Aggregate bilden monomineralische Säume, die mit jenen des Calcit abwechseln. Der Calcit ist im Vergleich zum Dolomit in der Matrix grobkörniger.

Oft sind auch Reaktionsbilder mit unregelmäßiger Verteilung von Talk und Calcit zu beobachten, diese sind auf entsprechende primäre Verteilung der Reaktanden im Sediment zurückzuführen. Sie wurden in Abb.47 durch Punkte gekennzeichnet.

Isogradennah sind die Mikrotexturtypen (I) (Qz)/Tc/Cc/Do und (II) (Qz)/Cc/Tc/Cc/Do vertreten, (Abb.47). Bei der seltener zu beobachtenden komplexen Reaktionskorona mit mehr Reaktionssäumen (IIb) fallen die äußeren Calcitsäume zum Dolomit auf.

In der Zone sind diese Mikrotexturen (I) und (II) weniger verbreitet. Augenfällig sind hingegen die Mikrotexturtypen mit einem äußeren Talksäum, wie (III) (Qz)/Cc/Tc/Cc/Tc/Do und (IV) (Qz)/Cc/Tc/Do.

Aus den o.g. Saumabfolgen lassen sich vier Haupttypen erkennen:

I)	(Quarz) /	/ Talk / Calcit /	/ Dolomit
II)	(Quarz) / Calcit	/ Talk / Calcit /	/ Dolomit
III)	(Quarz) / Calcit	/ Talk / Calcit / Talk	/ Dolomit
IV)	(Quarz) /	Calcit / Talk	/ Dolomit

In Abb.48 ist jedem Haupttyp ein Flußdiagramm zugeordnet, mit dessen Hilfe die Chronologie der Entstehung typischer Saumabfolgen dargestellt werden kann:

In den oberen Kästen sind die Ausgangsparagenesen, in den unteren die nach der Reaktion gebildeten Saumabfolgen dargestellt, im Mittelfeld die "Intergranulare". Die als anwesend anzunehmende fluide Phase dient als Transportmedium für die in Lösung gegangenen Komponenten. Aus der Lage der jeweiligen Produktphase kann auf eine Sättigung der entsprechenden Komponente in der fluiden Phase geschlossen werden und somit (bedingt) auf deren Transportweiten.

Die Typen I-III können als Stufen einer fortlaufenden Entwicklung in der Saumabfolge angesehen werden.

Typ IV stellt eine Sonderform dar: zunächst fällt auf, daß die Saumabfolge der von Typ I entspricht, jedoch in umgekehrter Reihenfolge. Der Vergleich mit Typ III zeigt aber, daß Typ IV hier seine Entsprechung hat, wobei die inneren Säume nicht ausgebildet wurden, d.h. die Endstufe III der Typenfolge I-III wurde aufgrund besonderer Bedingungen direkt erreicht, (siehe Kap.3.6.1.1., S.110).

Abb.47 zeigt, daß in der isogradennahen Probe M537 nur die ersten 2 Mikrotexturtypen verwirklicht wurden; in der kontaktnäheren Probe M537 jedoch ist die gesamte Entwicklung von I bis III festzustellen, darüber hinaus enthält sie sogar den Mikrotexturtyp IV. Hieraus ist zu schließen, daß sich während der Aufheizperiode mit steigender Temperatur die Typen I, II und III kontinuierlich entwickelt haben: die Mikrotexturtypen, deren Reaktanden verbraucht

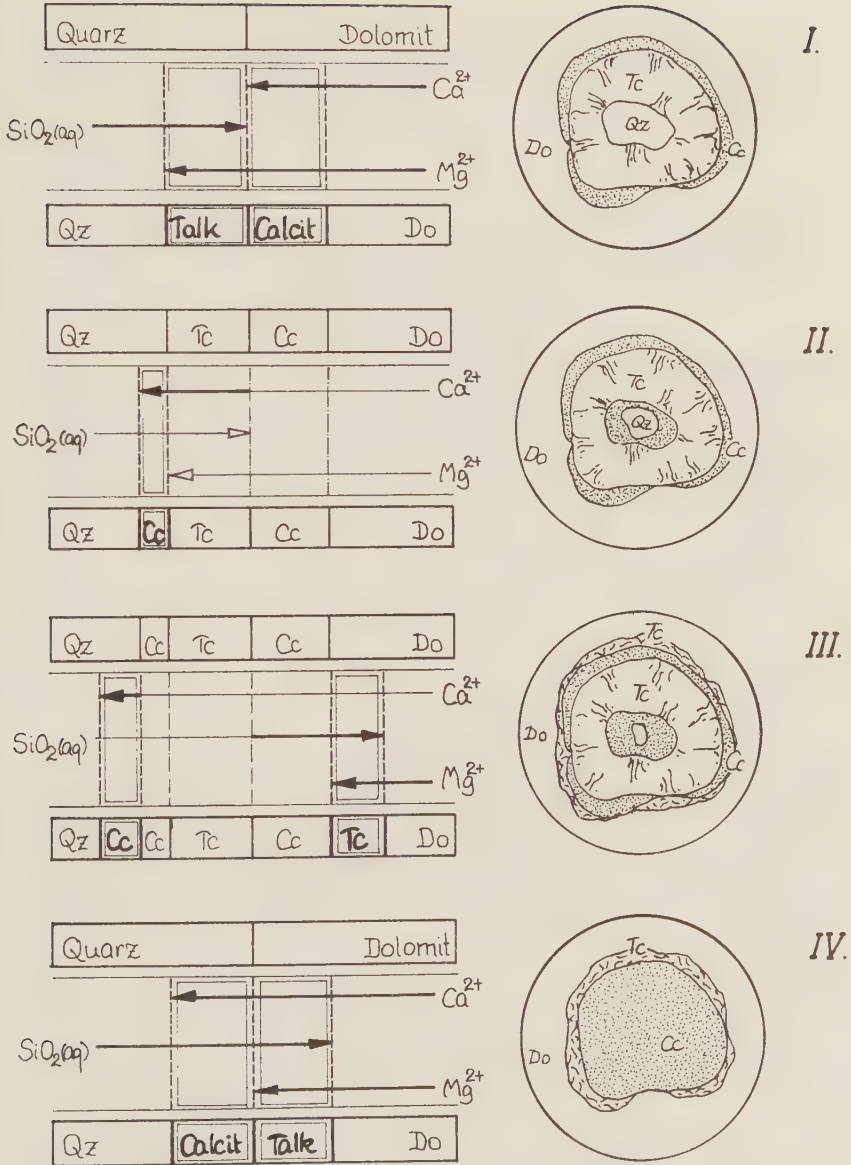


Abb.48 Die vier Hauptstufen bei der Entstehung der Saumabfolgen, dargestellt als Flußdiagramm

waren, behielten ihre Textur trotz steigender Temperatur bei, lediglich diejenigen, denen noch entsprechendes Reaktionsmaterial zur Verfügung stand, entwickelten sich weiter. Typ IV bildete sich, möglicherweise durch einen "Temperatursprung", direkt aus den Ausgangsphasen Quarz und Dolomit.

3.2.2. Tremolit-Dolomit Reaktion

Die 5-Phasenparagenese der nächsten Reaktion Tremolit-Dolomit ist nicht aufgeschlossen.



Eine isogradennahe Probe zeigt das Bild einer Koronatextur. Es ist auffallend, daß hier die strengen Saumabfolgen, wie sie bei der Talk-Calcit-Reaktion zu beobachten waren, nicht mehr gelten. Strahlige Tremolite ersetzen die ehemaligen Talk-Calcit-Säume und werden vom Reaktionsdolomit umsäumt. Teilweise sind es nur einzelne größere Tremolite, die durch einem feinen Dolomitsaum vom Calcit getrennt sind, (Abb.49).

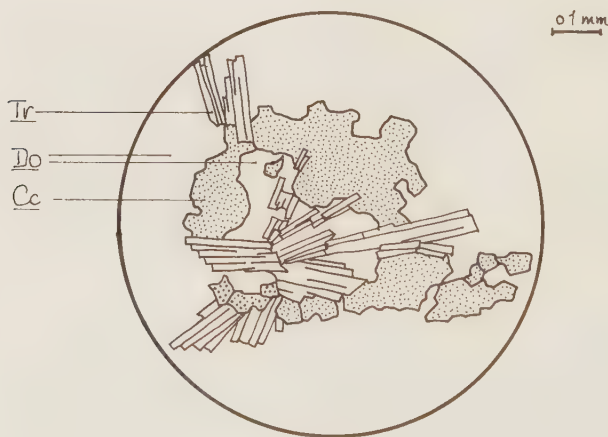


Abb. 49 Tremolit und Dolomit ersetzen ehemalige Talk-Calcit-Säume (MCa4-8)

Bereits in dieser Probe ist eine weitere Reaktionstextur zu beobachten, die sonst nur in Proben der Zone anzutreffen ist. Die nunmehr stengeligen bis langprismatischen Tremolite können eine Größe bis zu 0.5mm erreichen und sind regellos in der Dolomitgrundmasse verteilt. Sie zeigen oft eine unvollständige Kornform mit Ansatz zu dendritischem Wachstum. Oft umschließen sie mehrere feinkörnige Karbonate (Abb.50).

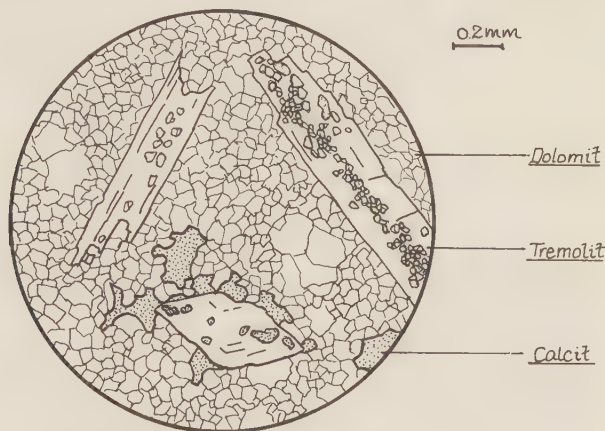
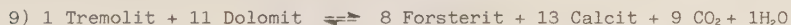


Abb. 50 Stengelige bis langprismatische Tremolite regellos in der Grundmasse verteilt. (ML106x)

Der Keimort der Tremolite ist offensichtlich nicht mehr an den ehemaligen Reaktionsort von Talk gebunden. Abb.51 zeigt einen ehemaligen "Talksaum". Die Calcitabfolgen sind erhalten geblieben, während der Talk von Dolomit ersetzt wurde. Es muß angenommen werden, daß der Talk in Lösung ging und über einen "längeren" Transportweg einen von den Reaktanden unabhängigen Keimort fand. Dolomit füllte als weitere Produktphase den freiwerdenden Raum.

3.2.3. Forsterit-Calcit-Reaktion

Auch bei der Forsterit-Calcit-Reaktion ist ein Wandel im Reaktionsmechanismus von der Isograden weg zum Kontakt hin zu verzeichnen.



Die ersten Mikrotexturen an der Isograden zeigen wieder Koronatextur. Die Forsterite bilden Zentren, die von

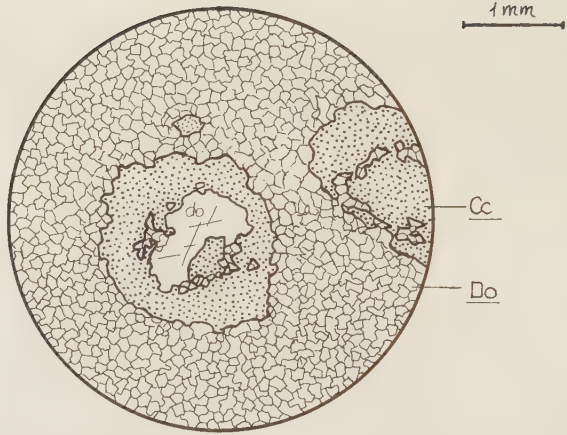


Abb. 51 Ehemalige Talk-Calcit-Calcit-Säume, die monomineralischen Talksäume sind nunmehr von Dolomit ersetzt. (ML106-32)

Calcitsäumen umgeben sind (Abb. 52). Sie haben meist eine runde Kornform, die Keimzahl kann ebenso wie die Korngröße je nach Probe variieren (M505, M508, M512, L22, M519); seltener zeigen die Forsterite eine Tendenz zu idiomorpher Korngestalt (M520, M519). In einer Probe, M519, ist die Keimbildung von Forsterit an Tremolit zu beobachten.

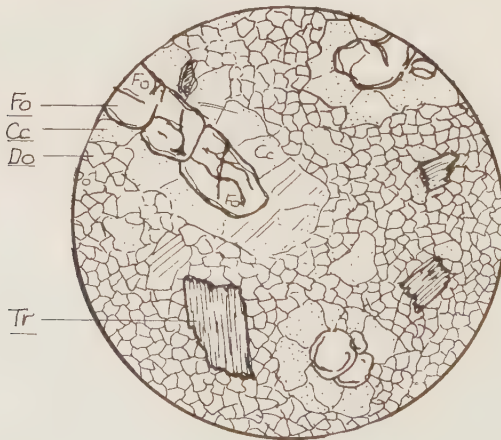


Abb. 52 Bildung von Koronatexturen an der Isograden; Forsteritkerne werden von Calcit umsäumt (M519)

Die Koronatextur ist auch noch in der Zone anzutreffen. Häufiger sind jedoch andere Texturen, bei denen die Forsterite nicht mehr im Zentrum eines Calcitaggregates zu finden sind. Sie sind nunmehr unregelmäßig im Reaktionscalcit und an seinen Korngrenzen verteilt, wobei die Angrenzungen der Forsterite an Matrixdolomit auffällt. Zudem ist auch die Verbreitung von Forsteriten in Dolomitzkörnern bzw. an deren Korngrenzen festzustellen. Die Keimorte der Produktphasen sind unabhängig voneinander und zeigen keinen Bezug zum Reaktanten (Abb. 53). (M129i, M510, M520, M582, M583, M586)



Abb. 53 Reaktionstextur von Forsterit - Calcit in Proben aus der Zone; Forsterit ist unregelmäßig in den Karbonaten verteilt (M129i)

Mit zunehmender Nähe zum Intrusiv fällt eine weitere Textur auf. Verschiedene Gesteinsproben zeigen eine Tendenz zum Lagenbau, die in den Sedimenten nicht beobachtet wurde. Karbonatreiche Lagen mit regellos verteilten kleinen runden Forsteriten wechseln mit forsteritreichen bis nahezu monomineralischen Forsteritlagen ab.

Z.T. bilden die Forsterite eine Art Girlandentextur, da die Aggregate nebeneinander entlang den Korngrenzen der Calcite wachsen, Abb. 54. (M221, M339, M593, M595, M596).

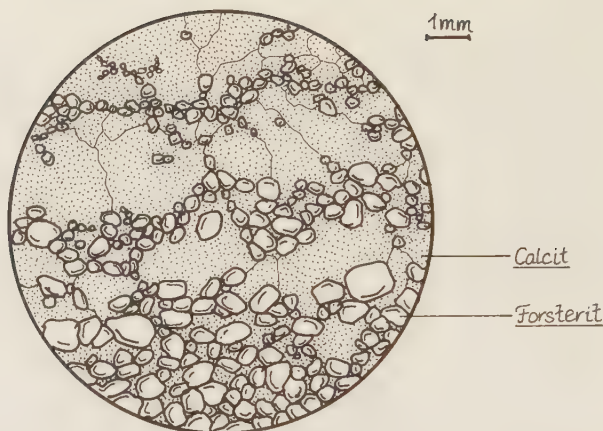


Abb. 54 Forsterite mit Girlandentextur bzw. Ansatz eines Lagenbaus (M595)

3.2.4. Anmerkung zu den drei Reaktionen

Untersuchungen von MASCH (1985) ergaben, daß das Modellsystem $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ nur bedingt anwendbar ist:

Zur Talk-Calcit-Reaktion:

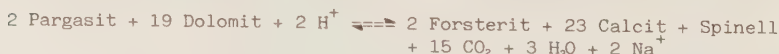
Die Talk-Analysen ergaben geringfügige Fluor-Gehalte ($X_F = 0.05$); nach den bisher vorliegenden Ergebnissen rechnerischer Modelle von RICE (1977) und MERCOLLI (1980) ist die Auswirkung von Fluor auf die Gleichgewichtskurve umstritten.

Zur Tremolit-Dolomit-Reaktion:

Die Amphibole in den isogradennahen Proben sind TREMOLITE; mit zunehmender Kontaktnähe nimmt die PARGASIT-Komponente in den Amphibolen zu.

Zur Forsterit-Calcit-Reaktion:

Forsterit ist meist mit Spinell vergesellschaft; MASCH formulierte hierfür folgende Reaktionsgleichung



In der vorliegenden Arbeit wird grundsätzlich vom Modellsystem $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ausgegangen. Ein möglicher Einfluß der Mischkristallkomponenten auf den Reaktionsverlauf wird im Rahmen dieser Arbeit aus pragmatischen Gründen nicht berücksichtigt.

3.2.5. Zusammenfassung

Die Verteilung der Mikrotexturen in Abhängigkeit von der Kontaktentfernung ist in der schematischen Darstellung Abb. 56 zusammengestellt. Es ist eine Systematik im Wechsel der Mikrotexturen feststellbar. Jede der drei genannten Reaktionen setzt mit der Ausbildung von Koronatexturen ein, die mit zunehmender Nähe zum Kontakt von einem anderen Mikrotexturtyp abgelöst werden: die Produktphasen keimen nunmehr unabhängig voneinander und zeigen keinen Bezug zum Reaktanden. Allein die Talk-Calcit Reaktion nimmt eine Sonderstellung ein, da hier die Ausbildung von Koronatexturen vom Reaktionsbeginn bis zum vollständigen Reaktionsablauf beibehalten wird.

Betrachtet man allgemein die Produkte einer Reaktion X sowohl an der Isograden wie auch in der Zone quasi als "Momentaufnahme", so ergeben sich den unterschiedlichen Temperaturen T_1 und T_2 entsprechend aus einer Reaktion zwei verschiedene "Bilder": die kontaktnähere Probe (2), die bei einer höheren Temperatur (T_2) ablief, zeigt eine andere Textur als die isogradennahe (1). Stellt man sich nun die Entwicklung der kontaktnäheren Probe (2) während des zeitlichen Anstiegs der Temperatur vor, so ist anzunehmen, daß die Reaktion nahe der "isogradentemperatur" zunächst die Konfiguration (1') der heute zu beobachtenden isogradennahen Probe (1) bildete und mit steigender Temperatur die jetzt vorliegenden Textur (2) entwickelte, sofern noch genügend Reaktionsmaterial zur Verfügung stand, (siehe hierzu Abb. 55)

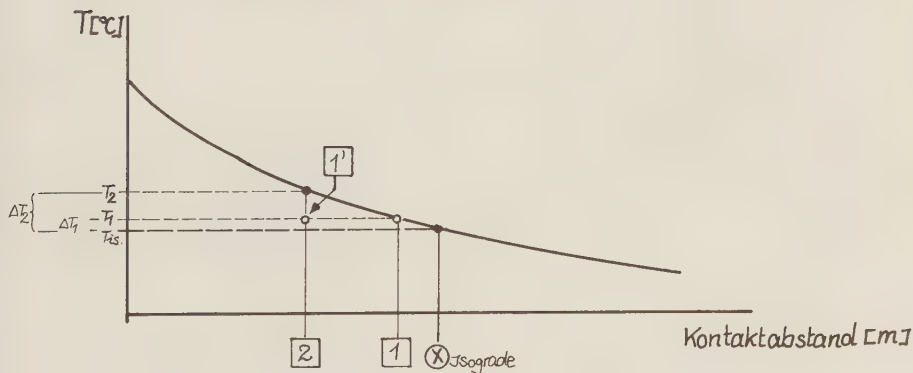


Abb. 55 Allgemeine Darstellung der Reaktionsbedingungen für eine Reaktion in Abhängigkeit vom Kontaktabstand

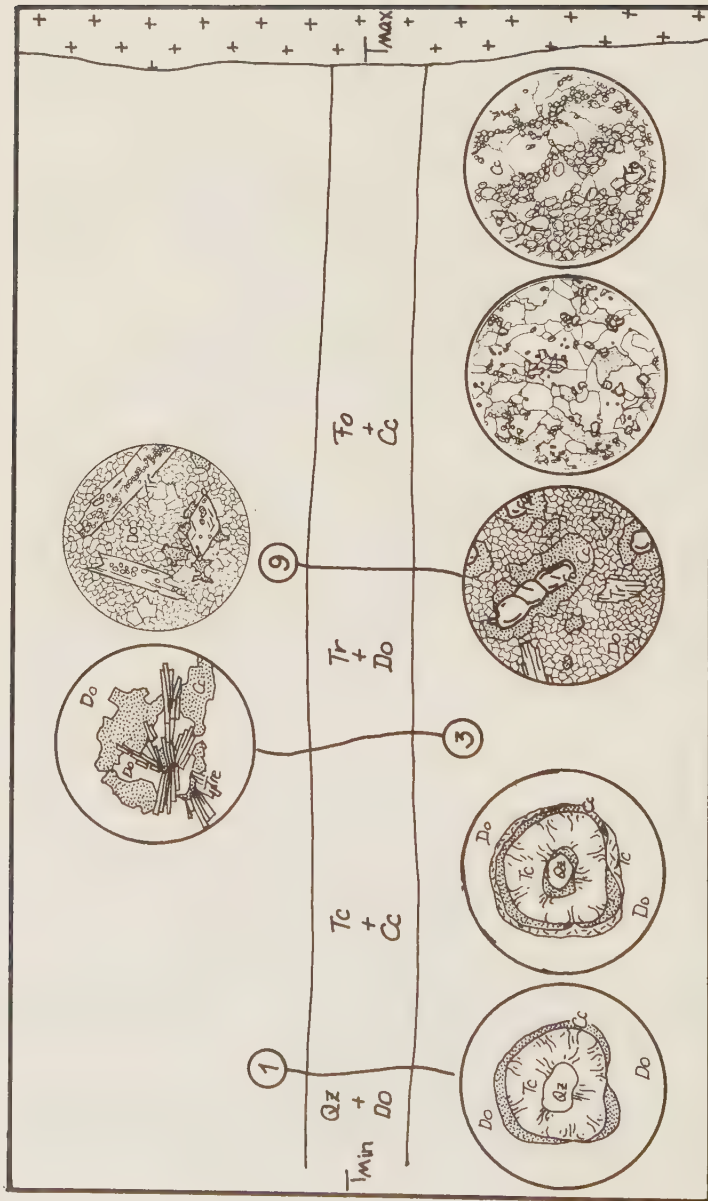


Abb. 56 Schematische Darstellung des Wechsels in der Mikrotextur in Abhängigkeit von der Kontaktentfernung für die Reaktionen

- 1) 4 Quarz + 3 Dolomit + 1 $H_2O \rightleftharpoons$ 1 Talk + 3 Calcit + 3 CO_2
- 3) 2 Talk + 3 Calcit $\rightleftharpoons$ 1 Tremolit + 1 Dolomit + 1 CO_2 + 1 H_2O
- 9) 1 Tremolit + 11 Dolomit $\rightleftharpoons$ 8 Forsterit + 13 Calcit + 9 CO_2 + 1 H_2O

3.3. Die einzelnen Reaktionsstufen während des Reaktionsablaufs in heterogenen Systemen

Temperatur- und/oder Druckerhöhung während der Metamorphose bewirken, daß sich stabile Mineralparagenesen nicht mehr im Gleichgewicht befinden. Um den Gleichgewichtszustand wieder herzustellen, sind umfangreiche Stoffumlagerungen erforderlich. Der Prozess der Mineralneubildung kann in drei Teilschritte gegliedert werden:

- 1) Lösung der Reaktanden
- 2) Transport der gelösten Ionen/Komplexe
- 3) Kristallisation der Produkte
 - a) Keimbildung
 - b) Wachstum

Die Frage nach dem Reaktionsmechanismus und seinem Wechsel innerhalb einer Lage bzw. nach den kontrollierenden Faktoren bei der Ausbildung unterschiedlicher Saumabfolgen fordert nähere Kenntnisse über die einzelnen Reaktionsstufen während des Ablaufs der heterogenen Reaktionen. Es werden daher in diesem Kapitel Vorgänge, die unmittelbar am Interface, d.h. an der Grenzfläche zwischen Festkörper und fluider Phase, ablaufen und Transportprozesse getrennt diskutiert.

In Kapitel 3.4 werden Einflüsse der Teilschritte auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit dargelegt und in Kap. 3.5 Gleichgewichtsverhältnisse beim Ablauf chemischer Reaktionen betrachtet.

Die Zusammenfassung dieser theoretischen Abhandlungen am Ende von Kap. 3.5 bietet die Basis für die Möglichkeit die Genese der beschriebenen Texturen nachzuvollziehen.

3.3.1. Reaktionen am Interface

3.3.1.1. Lösung der Reaktanden

Ein System ist im Gleichgewicht, wenn das chemische Potential μ_i der Komponente i in allen koexistierenden Phasen den gleichen Wert hat. Somit gilt für eine feste Phase, die mit einer fluiden koexistiert:

$ \begin{aligned} [11] \quad \mu_i(s) &= \mu_i(l) \\ &= \mu_i^{\circ}(l) + RT \ln \gamma_i x_i \\ &= \mu_i^{\circ}(l) + RT \ln a_i \end{aligned} $	$\mu_i(s)$: chem. Potential in der festen Phase $\mu_i(l)$: chem. Potential in der fluiden Phase μ_i° : chem. Potential der reinen Phase x_i : Molfraktion der Komponente i γ_i : Aktivitätskoeffizient a_i : Aktivität der Komponente i
--	---

Wird das System durch Veränderung eines Parameters, z.B. Druckerhöhung, aus dem Gleichgewicht gebracht, so erhöht sich in diesem Fall das chemische Potential der Komponenten der festen gegenüber dem der Komponenten in der fluiden Phase; die Lösung ist nunmehr an der Komponente 1 unterschüttigt und das Potentialgefälle zwischen den zwei Phasen betreibt den Lösungsvorgang.

Die unmittelbar am Interface ablaufenden Prozesse können nach DIBBLE & TILLER (1981) in verschiedene Teilschritte gegliedert werden.

- 1) Loslösen einer Spezies vom Gitterblock bzw. von der Gitterkette
- 2) Oberflächendiffusion der Spezies von der Kette weg
- 3) Dissoziation und/oder Hydratation der absorbierten Spezies bzw. Bildung aktivierter Komplexe nach der Transition State Theorie (EYRING, 1935; AAGARD & HELGESON, 1982)
- 4) Transfer der Ionen/Moleküle von der absorbierenden Lage in die unmittelbar angrenzende fluide Phase

Zu 1) Um eine Spezies von ihrem Gitterplatz loslösen zu können, muß eine Abtrennungsarbeit verrichtet werden; die notwendige Aktivierungsenergie E_a entspricht dem Betrag nach derjenigen, die bei der zweidimensionalen Keimbildung während des Kristallwachstums erforderlich ist. Eine bestimmte Temperaturüberschreitung, d.h. Wärmezufuhr, ist daher notwendig, um den Lösungsvorgang überhaupt zu ermöglichen.

Zu 2) Das Ausmaß des Flächenabbaus auf der Oberfläche eines Minerals hängt von der Grenzflächendiffusion ab, die Geschwindigkeit ist dabei umgekehrt proportional zur Phasenoberfläche.

Zu 3) Nach der Transition State Theorie lagern sich Hydrogen- bzw. Hydroxylgruppen an die Spezies auf der Mineraloberfläche an; die dadurch gebildeten aktivierten Komplexe sind im Gleichgewicht zu den Komponenten im Kristallgitter (AAGARD & HELGESON, 1982). Als ein Hinweis auf die Existenz aktivierter Komplexe kann der Lösungsversuch von TOLE et al. (1986) dienen, wonach gezeigt wurde, daß vor dem eigentlichen Lösungsvorgang der Lösung vermehrt Protonen entzogen wurden.

Zu 4) Der Transfer der Ionen/Moleküle von der Oberfläche in die fluide Phase ist in zwei Teilschritte zu untergliedern (DIBBLE & TILLER, 1981):

- a) Abbau der aktivierten Komplexe und somit Loslösen der Komponenten von der festen Phase als irreversibler Vorgang. Dieser Übertrag in die unmittelbar angrenzende fluide Phase wird von der Reaktions-

affinität A_i bestimmt.

[2]	$A_i = \mu_i(s) - \mu_i(lf)$	A_i	: Reaktionsaffinität
		$\mu_i(s)$	: chem. Potential der Komponente i in der festen Phase
		$\mu_i(lf)$	: chem. Potential der Komponente i in der fluiden Phase unmittelbar an der Grenzfläche

- b) Transport der Spezies vom Interface weg in die Lösung; der Diffusionsvorgang wird durch den chem. Potentialgradienten zwischen diesen zwei Positionen in der Lösung verursacht, siehe dazu Kapitel Transport 3.3.2., S.82.

Der Lösungsvorgang wird solange vorangetrieben, bis die Komponenten der fluiden und festen Phase das gleiche chem. Potential erreicht haben.

Die meisten experimentellen Untersuchungen zur Lösungskinetik wurden bei niedrigen Temperaturen (bis zu 90°C) durchgeführt, nur wenige bei höheren Temperaturen (LAGACHE, 1976; RIMSTEDT & BARNES, 1980). Obwohl die Lösungsmechanismen im Detail mit den jeweiligen geschwindigkeitsbestimmenden Stufen (immer noch) wenig erfaßt sind, zeigen verschiedene Versuche, inwieweit die Lösungsgeschwindigkeiten von bestimmten Faktoren beeinflußt werden. Die ersten Experimente mit Lösungen zur Erfassung der Konzentrationsänderung über die Zeit ergaben gekrümmte Kennlinien mit parabelähnlichem Verlauf. Daraufhin galt die Hypothese eines diffusionskontrollierten Lösungsmechanismus

a) als Folge der Ausfällung neuer Phasen, die die Reaktanten panzern (CORRENS & von ENGELHARDT, 1938; WOLLAST, 1967; HELGESON, 1971, 1972).

b) durch das Entstehen einer 'ausgelaugten' Schicht infolge eines selektiven Herauslösens bestimmter Komponenten (LUCE et al., 1972; CHOU & WOLLAST, 1984).

Oberflächenstrukturuntersuchungen mit REM (Rasterelektronenmikroskop) und XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) u.a. ergaben jedoch eine "Reaktionsschicht" von maximal 5 nm (PETROVICH et al., 1976; BERNER & HOLDREN, 1979). Diese Beobachtungen entsprechen somit eher der Annahme, daß Reaktionsprozesse unmittelbar an der Mineraloberfläche kontrollierend auf den Lösungsmechanismus wirken (LAGACHE, 1976; BERNER, 1981; AAGARD & HELGESON, 1982; DIBBLE & TILLER, 1981; WOOD & WALTHER, 1983; LASAGA, 1984).

Diverse Untersuchungen stellten eine Proportionalität der Lösungsgeschwindigkeit mit der Reaktionsoberfläche fest (LAGACHE, 1976; PETROVICH et al., 1976; HOLDREN & BERNER, 1979; TOLE et al., 1986), wobei Oberflächendefekte und

Austritte von Versetzungen als Orte mit höherer Aktivität besonders wirksam sind (RIMSTEDT & BARNES, 1980; HOLDREN & SPEYER, 1985), man spricht hierbei von der "effektiven Reaktionsoberfläche". Kristallographisch orientierte Ätzgruben auf der Reaktionsoberfläche bestätigen diese Annahme (BERNER & HOLDREN, 1979; SCHOTT et al., 1981). Wurden submikroskopische Partikel von der Oberfläche entfernt, ergaben die Untersuchungen von Anbeginn an eine lineare Lösungskinetik (HOLDREN & BERNER, 1979; TOLE et al., 1986). Nach LASAGA (1981) ist demnach die allgemeine Formulierung für heterogene Lösungskinetik bei $(T, p, pH = \text{const})$

$$[3] \quad k_1 = [V_{f1}/F(s)]dc_1/dt$$

$F(s)$: (eff.) Oberfläche der festen Phase
 V_{f1} : Volumenanteil der fluiden Phase
 c_1 : Konzentration der Komponente 1 in der fluiden Phase
 k_1 : Lösungsgeschwindigkeit der Komponente 1

Auf natürliche Proben übertragen entspricht dem Verhältnis Menge an fluider Phase V_{f1} zur effektiven Reaktionsoberfläche $F(s)$ das der Gesteinsporosität (bei $p_{fluid} = p_{total}$) zur Mineraloberfläche pro Volumenanteil des Gesteins. Es ist zu erwarten, daß bei zeitlich konstanter Konzentrationsänderung dc_1/dt mit zunehmendem Korndurchmesser ($\hat{=}$ kleinere Oberfläche) bzw. abnehmender Gesteinsporosität die Lösungsgeschwindigkeit abnimmt.

Die Lösungsgeschwindigkeit k_1 ist abhängig von der Temperatur, dem pH-Wert der Lösung, der Löslichkeit der Komponente und der Anwesenheit von Fremdionen (Additiva). Eine Zusammenstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Lösungsversuche in Abhängigkeit von der Temperatur in WOOD & WALTHER (1983) bestätigt die allgemeine Arrhenius-Beziehung:

$$[4] \quad k_1 = K e^{-E_a/RT}$$

K = Konstante
 R = Gaskonstante

Die notwendige Aktivierungsenergie E_m für verschiedene Minerale liegt zwischen 40 und 80 kJ/mol und ist somit deutlich geringer als die Energie, die notwendig ist, um Bindungen innerhalb eines Kristalls aufzubrechen, die bei 160 bis 400 kJ/mol liegt, (LASAGA, 1984).

Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit k_1 zeigen, daß bei einem $pH < 7$ mit zunehmender H^+ -Ionenkonzentration und somit zunehmender Aktivität von H^+ (a_{H^+}) die Lösungsgeschwindigkeit steigt (TOLE et al, 1986; BUSENBERG & FLUMMER, 1982; LASAGA, 1984):

$$[5] \quad k_i \sim (a_{i++})^n$$

$$0 \leq n \leq 1$$

n : Ordnungszahl der Reaktion

k_i : Lösungsgeschwindigkeit

a_i : Aktivität der Komponente i

Bei der Kristallzüchtung aus der Schmelze werden oft Additiva wie F, B oder seltene Erden der Schmelze zugegeben, um wenige größere Kristalle zu erhalten. WANKLYN (1986) u.a. führen dieses Phänomen auf die Bildung relativ stabiler sekundärer Komplexe in der Schmelze zurück. Die hier gemachte Beobachtung einer größeren Löslichkeit und eines folglich geringeren Sättigungsgrades der Schmelze bei ansonsten gleichen Bedingungen dürfte auch auf wässrige Lösungen übertragbar sein. Versuche von FOURNIER et al., (1982) ergaben größere Löslichkeit von Quarz mit zunehmender Salinität der Lösung. NOVGORODOV (1975) stellte hingegen eine reduzierte Löslichkeit von Quarz mit der Zunahme des CO_2 -Anteils fest, bei 700°C und 5 kbar würde eine Änderung des Molverhältnisses von H_2O in der Lösung von 1.0 zu 0.9 zu einer Ausfällung von 40-50% des gelösten Materials führen.

Die lineare Änderung der Konzentration mit der Zeit gilt für stark untersättigte Lösungen (SCHOTT et al., 1981; PACES, 1983; TOLE et al., 1986). Beim Erreichen des Sättigungsgrades der Lösung hinsichtlich eines Minerals ist für die Lösungskinetik auch die Ausfällungsgeschwindigkeit der neuen Phase mitzub考虑的.

$$[6] \quad k_{i(m)} = k_{i \text{ Lösung}} - k_{i \text{ Fällung}}$$

$k_{i(m)}$: meßbare Lösungsgeschwindigkeit

$k_{i \text{ Lösung}}$: 'echte' Lösungsgeschwindigkeit

$k_{i \text{ Fällung}}$: Ausfällungsgeschwindigkeit der Phase i

Tole et al., (1986) erklären, daß dem linearen Konzentrationsanstieg mit zunehmendem Reaktionsfortschritt aufgrund zunehmendem Ausfällens einer neuen Phase ein allmähliches Abflachen der Kurve folgt, die sich im weiteren Verlauf asymptotisch an eine Grenzkonzentration $C_{i \text{ Fällung}}$ annähert, Abb. 57a), und formuliert hierfür:

$$[7] \quad C_{i, \text{fest}} = \frac{F \cdot k_{i+}}{F' \cdot k_{i-}} + C_{i, \text{eq}}$$

F : Oberfläche des
 Reaktanden
 F' : Oberfläche des
 Produkts
 k_{i+} : Lösungsgeschwin-
 digkeit
 k_{i-} : Ausfällungsge-
 schwindigkeit
 $C_{i, \text{eq}}$: Gleichgewichts-
 konzentration für
 die Komponente i
 im Kontakt mit
 der Produktphase

Die von Tole aufgestellte Formel enthält m.E. einen Fehler, von dem ich zunächst annehmen möchte, daß es sich um einen Druckfehler handelt:

$$\frac{F \cdot k_{i+}}{F \cdot k_{i-}}$$
 ergibt eine dimensionslose Zahl, die in

dieser Formel einer dimensionsbehafteten Gleichgewichtskonzentration zuaddiert wird, (eine an sich unlogische mathematische Operation).

Die von Tole gezeigten graphischen Darstellungen experimenteller Ergebnisse, (Abb. 57b), decken sich jedoch mit dem grundsätzlichen Verlauf der Konzentration über die Zeit (nach Christian, 1975), (Abb. 58): die Komponenten der festen Phase verfügen über ein bestimmtes höheres chemisches Potential gegenüber denen in der stark unter-sättigten Lösung; dieser Potentialunterschied wirkt als treibende Kraft. Mit steigender Konzentration wird der Potentialunterschied kleiner und damit die treibende Kraft; dies führt zu einer Abnahme der Lösungsge-schwindigkeit, die im Idealfall zu Null wird, sobald das chemische Potential in der Lösung gleich dem der ent-sprechenden Komponenten in der festen Phase wird und damit eine Gleichgewichtskonzentration erreicht ist. Werden während des Lösungsvorganges für eine bestimmte Kom-ponente in der Lösung entsprechende Bedingungen erreicht, kann eine Ausfällung einsetzen, die die meßbare Lösungsge-schwindigkeit beeinflusst, (S.73, [6]), jedoch am grund-sätzlichen Verlauf der Kurve (Abb. 58) nichts ändert.

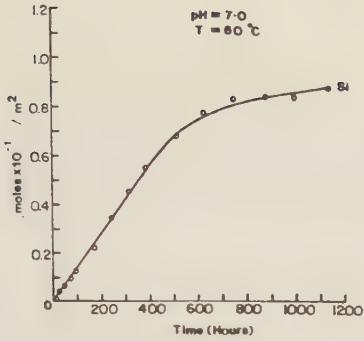


Abb.57a) Vergleich der berechneten Werte (durchgezogene Linie) mit experimentell ermittelten Gehalten an Si in der Lösung (pH7, 60°C), TOLE et al., 1986

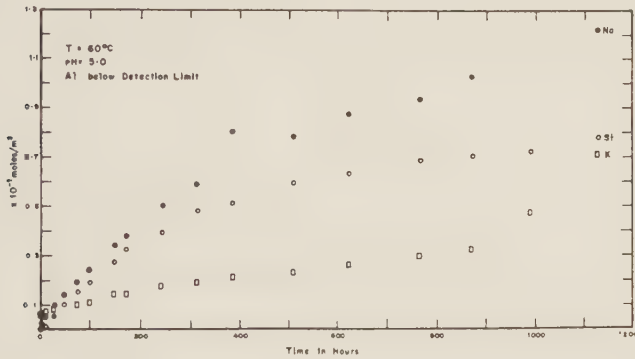


Abb.57b) Änderung der Lösungsgeschwindigkeit von Nephelin im zeitlichen Verlauf (pH5, 60°C), TOLE et al., 1986

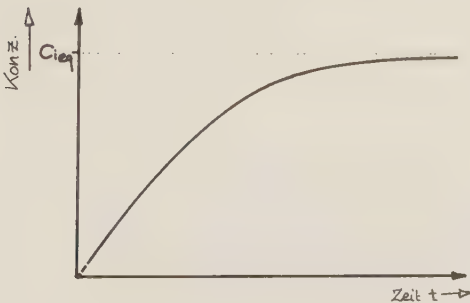


Abb.58 Allgemeine Darstellung der Konzentration über die Zeit beim Lösungsvorgang, (nach CHRISTIAN, 1975)

3.3.1.2. Kristallisation

Bei einer Darstellung der kinetischen Prozesse während des Kristallisationvorgangs direkt aus einer Lösung ist zu beachten, daß hierbei neben der Zusammensetzung der fluiden Phase zwei verschiedene Prozesse - Keimbildung und Wachstum - berücksichtigt werden müssen. Dabei entspricht der Mechanismus des Wachstums dem reziproken Vorgang des AuflöSENS eines Minerals.

3.3.1.2.1. Keimbildung

Mit zunehmender Konzentration der fluiden Phase hinsichtlich einer bestimmten Komponente steigt auch die Wahrscheinlichkeit, daß Ionen/Komplexe sich zu zunächst instabilen Keimen (Keimbryos) kumulieren.

Diese 'Clusters' besitzen zwar eine geringere innere Energie als die Lösung, ihre hohe Oberflächenenergie erlaubt aber noch nicht, daß sie als "feste Phase" mit der Lösung in stabilem Gleichgewicht sind. Für sphärische Keime gilt:

$$[8] \quad \Delta G = [(-\Delta H \Delta T / T_{\infty}) (4/3) \pi r^3] + [4 \pi r^2 \sigma]$$

Volumenenergie

Oberflächenenergie

T_{∞} : Gleichgewichtstemp^{eratur}

σ : Oberflächenspannung

r : Keimradius

Erst nach Erreichen eines kritischen Keimradius r^* ist der Keim stabil, (Abb.59),

$$[9] \quad \text{Aktivierungsenergie} \quad G^* = f(r^*)$$

jede weitere Anlagerung eines Ions reduziert die gesamte freie Energie (VOLMER, 1939, LASAGA, 1981).

Aus der Gleichung kann weiterhin entnommen werden, daß Reaktionen mit großen positiven Reaktionsenthalpien die Keimbildung begünstigen. Ebenso wird durch Temperaturüberschreitungen der Anteil der Volumenenergie verkleinert, sodaß insgesamt die notwendige Aktivierungsenergie reduziert wird.

Die höchste Aktivierungsenergie ist bei homogener Keimbildung erforderlich, die dem oben beschriebenen Idealvorgang ohne jeglichen Zusatzterm entspricht. Bei der Erstellung der Energiebilanz muß berücksichtigt werden, daß fremde Grenzflächen die Oberflächenenergie reduzieren. Somit ist die notwendige Keimbildungsenergie für heterogene Keimbildung niedriger. Für zweidimensionale Keimbildungen auf der Oberfläche von bereits stabilen Keimen ist die notwendige Energie am geringsten, wie in Abb.60 schematisch dargestellt ist.

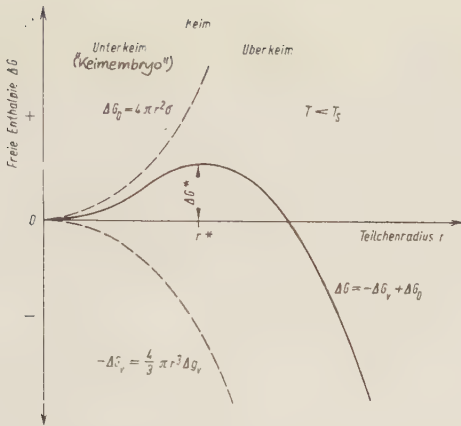


Abb. 59 Freie Bildungsenthalpie eines Teilchens als Funktion seines Radius (in MEYER, 1977)

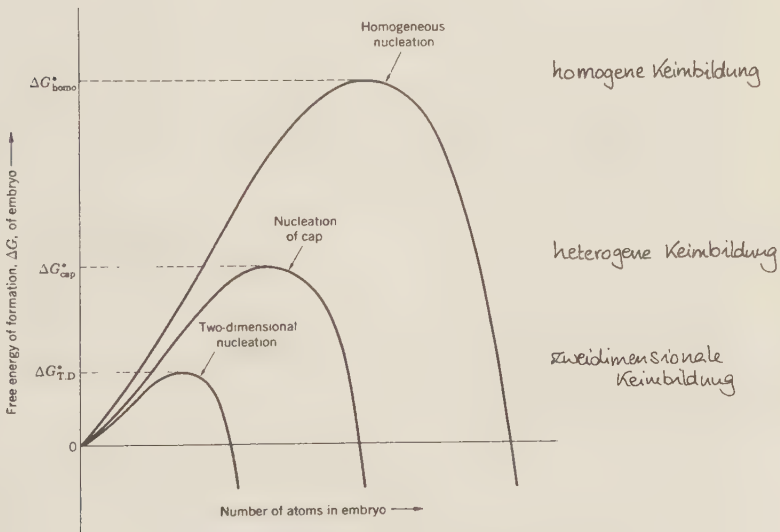


Abb. 60 Schematische Darstellung der notwendigen Aktivierungsenergie zur Bildung eines stabilen Keimes für drei verschiedene Keimbildungsarten (GUY, 1976)

Neben strukturellen Beziehungen zwischen Wirts- und Gastkristall, z.B. Epitaxie (Strukturbeziehung an der Oberfläche) oder Topotaxie (räumliche Struktur analogie) (CARLSON & ROSENFELD, 1981) sind Eigenschaften des Wirtskristalls an seinen Korngrenzen (CHRISTIAN, 1975) und Versetzungen (CAHN, 1956) zu berücksichtigen: durch Wachstum entstandene Defekte haben, wie Deformationen, eine katalytische Wirkung auf die Keimbildung, da die hochenergetischen Defekte in einem Kristall günstige Orte für die Keimbildung sind (WHITE, 1975; KNIPE, 1981).

Die Keimbildungsgeschwindigkeit v_{kb} entspricht der Wahrscheinlichkeit N_{r^*} , daß in einer Lösung Keimembryos mit der kritischen Größe gebildet werden.

$$[10] \quad v_{kb} \hat{=} N_{r^*}$$

$$v_{kb} = K \exp(-\Delta G_r / kT)$$

v_{kb} : Keimbildungsgeschwindigkeit
 N_{r^*} : Wahrscheinlichkeit der Bildung von mit dem kritischen Radius r^*
 K : Konstante (abh. von kinetischen Parametern)
 ΔG_r : freie Energie für Keimbildung
 k : Boltzmann-Konstante

Zwischen Keimbildungsgeschwindigkeit und Sättigungsgrad der Lösung kann eine exponentielle Beziehung angenommen werden (CHRISTIAN 1975, S.431), Abb.61. Mit zunehmendem Sättigungsgrad der Lösung

$$[11] \quad \Omega = [(C_0 - C_{\infty}) / C_{\infty}]$$

Ω : Sättigungsgrad
 C_0 : aktuelle Konzentration zur Zeit t
 C_{∞} : Gleichgewichtskonzentration

nimmt die notwendige Aktivierungsenergie ab und die Keimembryos werden schon bei kleineren Keimradien stabil (BERNER, 1981), siehe Abb.62.

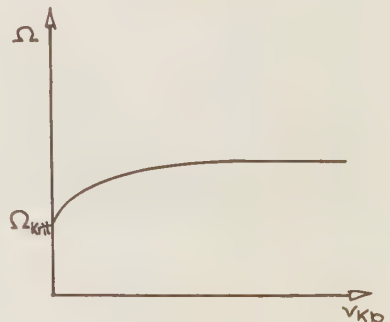
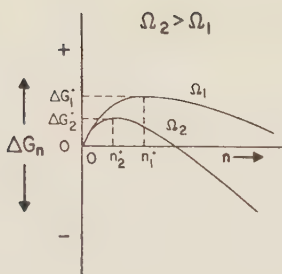


Abb.61 Exponentielle Beziehung zwischen Keimbildungsgeschwindigkeit v_{kb} und Sättigungsgrad der Lösung (nach CHRISTIAN, 1975)

Abb.62 Schematische Darstellung der notwendigen Aktivierungsenergie zur Bildung eines stabilen Keimes in Abhängigkeit vom Sättigungsgrad
BERNER 1981

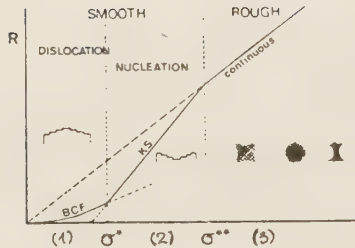


3.3.1.2.2. Wachstum

Nach der Bildung eines dreidimensionalen Keimes verläuft das Wachstum analog zur Auflösung eines Mineral, nur in umgekehrter Reihenfolge. Daher werden hier Einzelschritte und Milieueinflüsse nicht wiederholt beschrieben. Der bestehende chem. Potentialunterschied $\Delta\mu$ ($\hat{=}$ Reaktionsaffinität) am Interface zwischen Lösung und Produkt ist Ursache des Weiterwachsens und kontrolliert somit die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls. Den Zusammenhang zwischen chem. Potential und Sättigungsgrad zeigen folgende Gleichungen (BARRONET, 1984):

[12]	$\Delta\mu \hat{=} A$	A : Reaktionsaffinität
	$\Delta\mu = kT \ln(a/a^*)$	$\Delta\mu$: chem. Potentialunterschied
	$= kT \ln(C_0/C_{\text{eq}})$	a : aktuelle Aktivität
	$= kT \ln(1 + \Omega)$	a^* : Gleichgewichtsaktivität
		C_0 : aktuelle Konzentration
		C_{eq} : Gleichgewichtskonzentration
		Ω : Sättigungsgrad

SUNAGAWA (1981) stellte eine Korrelation zwischen Sättigungsgrad einer Lösung und Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls einerseits und dessen Morphologie andererseits fest. In der schematischen Darstellung, Abb.63, sind die jeweils resultierenden Flächenausbildungen nach drei Hauptgruppen unterschieden worden, wobei für die 3. Gruppe bei starker Übersättigung $\Omega > \Omega^{**}$ drei verschiedene Kristalltypen als Beispiele aufgeführt sind.



- 1) Fehlstellen-kontrolliertes Wachstum, (dislocation), BCF-Typ
- 2) 2-dimensionale Keimbildung auf der Oberfläche des Kristalls (nucleation), KS-Typ
- 3) kontinuierliches Wachstum (continuous)

Abb.63 Schematische Darstellung des Wechsels in der Morphologie der Kristalle in Abhängigkeit von Wachstumsgeschwindigkeit und Übersättigungsgrad, SUNAGAWA (1981)

1. Geringe Sättigungsbedingungen $0 - \Omega^*$

Fehlstellenkontrolliertes Wachstum oder Spiralwachstumsmechanismus wird nach BURTON, CABRERA und FRANK (1951) auch BCF-Typ genannt.

Die von einer Schraubenversetzung ausgehenden Stufen auf der Kristalloberfläche bieten viele Anlagerungspunkte, sodaß der Kristall schon bei geringen Sättigungsbedingungen ohne eine sonst erforderliche zweidimensionale Keimbildung weiterwachsen kann (MEYER 1977, S.240). Die makroskopisch flachen Oberflächen zeigen mikroskopisch gesehen ein Hügelprofil mit einer spiralförmigen Anlagerung der Ionen und der Spitze am Fehlstellenzentrum (SUNAGAWA & KOSHINO, 1975).

2. Mittlere Übersättigungsbedingungen $\Omega^* - \Omega^{**}$

Wachstum wird hierbei durch die zweidimensionale Keimbildung auf der Oberfläche des Kristalls kontrolliert. Nach der Theorie von KOSSEL und STRANSKI (STRANSKI, 1928) - KS-Typ - sind Stellen mit größerem Energiegewinn auch bevorzugte Anlagerungspunkte für Ionen und Komplexe. Im Idealfall entstehen durch die schrittweise Anlagerung von Netzebenen glatte Oberflächen.

Bei größerer Übersättigung können die energetisch günstigeren Stellen an Ecken und Kanten eine bevorzugte Wachstumsrichtung vorgeben (MEYER, 1977). Die planen Flächen der Einzelkristalle werden nunmehr von negativ gekrümmten Oberflächen abgegrenzt, wobei sich astförmige Hohlräume bilden können, die dem Kristall ein trichterförmiges ('hopper') oder skelettartiges Aussehen verleihen, (NIGGLI, 1948).

3. Starke Übersättigungsbedingungen $> \Omega^{**}$

Nach SUNAGAWA (1981) zeichnet sich kontinuierliches Wachstum im Vergleich zu den anderen Typen durch eine atomar 'rauhe' Oberfläche aus.

Die starke Übersättigung erlaubt nunmehr überall auf der Oberfläche Keimbildungen bzw. Anlagerungen. Der Kristall erhält eine massige Kornform mit vielen runden Einbuchtungen und Fortsätzen, es entsteht ein dendritisches bis amöbenartiges Aussehen.

Zusätzlich dazu wird in der stark übersättigten Lösung dreidimensionale Keimbildung und die Ausbildung von Sphärolithen begünstigt.

Die Abgrenzung der jeweiligen Sättigungsstufen Ω^* und Ω^{**} wird von Milieufaktoren, wie Zusammensetzung der fluiden Phase und deren Viskosität, sowie Oberflächenenergie der festen Phase bestimmt. Die Anisotropie der Eigenschaften für verschiedene kristallographische Flächen hat zur Folge, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten für Einzelflächen unterschiedlich sind, wodurch letztendlich die Morphologie des Kristalls bestimmt wird.

Das Wachstum in einer bevorzugten Richtung kann auch bei einem gerichteten Lösungstransport mit gegebener Strömungsgeschwindigkeit erfolgen, da hierbei an den jeweiligen Kristalloberflächen eine Umverteilung der Konzentrationen verursacht wird (SUNAGAWA, 1981; PRIETO & AMOROS, 1981). Langstengelige oder dünnplattige Kristalle können entstehen. Eine Sonderform der einseitigen Wachstumsrichtung sind nach SEARS die Whiskers, er nimmt für die bevorzugte Fläche einen Spiralwachstumsmechanismus an, (MEYER 1977, S.255).

Bisher wurden Wachstumsprozesse von Einzelkristallen in einer wässrigen Lösung betrachtet. In Gesteinen hingegen liegen stets Aggregate mit Korngrenzen vor, auch ist der Anteil an fluider Phase viel geringer als bei den Experimenten. Da auch bei Mineralen der Kaolingruppe, Sericit und Chlorit, die hydrothermal bzw. während der Metamorphose gebildeten wurden, BCF- und KS- Wachstumsformen festgestellt werden konnten, liegt es nahe, daß diese Einteilung auf natürliche Aggregate übertragbar ist (SUNAGAWA & KOSHINO, 1975; SUNAGAWA et al. 1975; TOMURA et al., 1979).

Beim Mineralwachstum ist zudem zu berücksichtigen, daß mit zunehmenden Metamorphosegrad eine Kornvergrößerung im Gestein erfolgen kann, nach OSTWALD (1900) Ostwaldscher Reifungsprozess genannt. Demnach sind bei gegebenen Bedingungen Partikel, deren Korngrößen einen kritischen Radius r^* überschreiten, stabil, während die Lösung hinsichtlich der kleineren unterschättigt ist und deren Auflösung betreibt (FLINN, 1965; BARONNET, 1984). Beim Weiterwachsen der größeren Körner auf Kosten der kleineren nimmt ihre Oberflächenenergie ab und bewirkt somit auch eine fortschreitende Minimierung der gesamten freien Energie des Systems in Richtung auf einen Gleichgewichtszustand.

Sekundäre Phasenanteile und ebenso Poren können diese Korngrenzenmigration verhindern. Je größer der Oberflächenspannungsunterschied zwischen den wachsenden Körnern und den mengenmäßig untergeordneten Fremdpartikeln, um so größer ist auch die Kraft dieser Partikel, Korngrenzen "zurückzuhalten". Die relative Korngröße der Matrixminerale kann durch das Verhältnis Korngröße/Volumenanteil der untergeordneten Partikel beeinflusst werden (GUY, S.336, 1976). Kornwachstumsimulationen nach dem Rechenmodell des Monte Carlo Prinzips, die YABUSHITA et al. (1985) durchführten, bestätigen die Annahme, daß Kornwachstum durch Zugabe fremder Phasen gehemmt wird und die Effizienz der Blockade mit zunehmendem Volumenanteil bzw. abnehmender Korngröße dieser sekundären Phasen steigt, dieser Effekt wird in der technischen Mineralogie gezielt angewandt.

3.3.2. Transport

Transportprozesse beinhalten den Transport einer physikalischen Größe wie Masse, Energie oder Impuls von einem Ort zum anderen, um einen bestehenden Gradienten auszugleichen. Der Transportfluß entspricht der Menge der jeweiligen physikalischen Größe, die pro Zeiteinheit durch eine senkrecht zur Flußrichtung stehende Einheitsfläche F fließt.

In einem Gesteinskörper sind drei verschiedene Transportwege zu unterscheiden: Volumendiffusion, Korngrenzendiffusion sowie Strömung in offenen Kanälen. Volumendiffusion kann bei Devolatisierungsreaktionen i.allg. vernachlässigt werden, da die stets zu beobachtenden Flüssigkeitseinschlüsse auf die Anwesenheit einer fluiden Phase, die auf diese Reaktionsabläufe katalytisch wirkt, hinweisen. (RAMBERG, 1952; FISHER & ELLIOTT, 1974; FYFE et al., 1978; ETHERIDGE et al. 1983; MATTHEWS & GOLDSMITH, 1984).

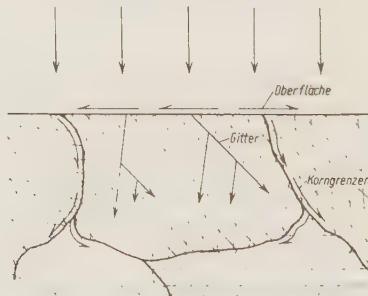


Abb. 64 Schematische Darstellung der Oberflächen-, Korngrenzen- und Gitterdiffusion (MEYER, 1977, nach MEHL)

Die Transportweite der gelösten Komponenten wird von der Mobilität der fluiden Phase im Gesteinsvolumen bestimmt. Kontrollierend hierauf wirken neben dem Volumenanteil der fluiden Phase die Porosität und die Permeabilität des Gesteins.

Die Porosität gibt den der fluiden Phase zur Verfügung stehenden Volumenanteil im Gestein an; Korngrenzen, Porenräume und Mikrorisse bilden ein hochdiffusionsfähiges Netzwerk im Gestein - die Intergranulare - (BRACE, 1972; BRADY, 1983). Die Länge des Korngrenzennetzwerkes pro cm^2 kann unter Annahme einer einfachen Kornform grob aus den durchschnittlichen Korngrößen der Minerale angegeben werden, nach WALTHER & ORVILLE (1982) ist

$$[13] \quad l = 2(1/r) \quad \begin{array}{l} l : \text{Länge des Korngrenzen-} \\ \text{netzwerkes pro cm}^2 \\ r : \text{Korngröße} \end{array}$$

Die Porosität eines Gesteins, zunächst durch die Korngröße der Minerale gegeben, kann sich abhängig von der Gesteinsauflast ändern: Die fluide Phase übt in einem Hohlraum im Gestein einen bestimmten Druck auf die angrenzenden Körner aus, (hydrostatischer Druck p_{hydro}), der ihm entgegengesetzte lithostatische Druck (p_{lith}) sucht durch Kompression den freien Porenraum zu reduzieren (ROBIN, 1978).

Permeabilität K ist ein Maß für die Durchlässigkeit eines porösen Mediums (FYFE et al., 1978). Die von DARCY 1856 aufgestellte Beziehung für Permeabilität zeigt an, wieviel Volumen einer fluiden Phase V_{f1} mit der Viskosität η innerhalb einer Zeiteinheit durch eine Einheitsfläche F in Richtung x eines Druckgradienten ($\delta p / \delta x$) fließt.

$$[14] \quad K = (V_{f1}/F) \cdot \eta \cdot (\delta p / \delta x)^{-1}$$

Versuche von BRACE (1972) zeigen, daß die Permeabilität mit zunehmendem effektiven Druck ($p_{\text{eff}} = p_{\text{lith}} - p_{\text{hydro}}$) herabgesetzt wird. Deformation kann ebenfalls die Permeabilität herabsetzen, da das plastische Verhalten bestimmter Minerale wie Karbonate oder Quarz zur Schließung vorhandener Hohlräume führt (BRACE, 1968).

FISHER & ELLIOTT (1974) beschreiben Korngrenzen als hochgradig ungeordnete Schichten mit großer Fehlstellendichte auf der Oberfläche der Minerale. Für den Korngrenzenabstand geben WALTHER & WOOD (1984) eine Breite von maximal $10^3 \text{ \AA}$ an, nach ETHERIDGE et al. (1983) ist sie stark von der Orientierung der Kristallgitter zueinander abhängig. Da diese schlecht geordneten Strukturen mobile Komponenten stark absorbieren, kann je nach Stärke der Wechselwirkung die fluide Phase in einem stationären Zustand gehalten werden. Einen unter solchen Bedingungen erfolgenden Transport gelöster Komponenten bezeichnete KORZHINSKII (1959) als Diffusion; der Diffusionsfluß wird durch den bestehenden Konzentrationsgradienten in der Lösung bewirkt. Nach dem 1. Fick'schen Gesetz gilt:

$$[15] J_{1 \langle D \rangle t} = - D_1 \nabla C_{1 \langle t \rangle}$$

$J_{1 \langle D \rangle t}$: Diffusionsfluß
der Komponente 1
 D_1 : Diffusions-
koeffizient der
Komponente 1
 $\nabla C_{1 \langle t \rangle}$: Konzentrations-
gradient unab-
hängig von der
Zeit

bzw. bei einer Konzentrationsänderung im zeitlichen Ver-
lauf, das 2. Fick'sche Gesetz

$$[16] J_1 = \delta C_{1 \langle x, t \rangle} / \delta t = D_1 [\delta^2 C_{1 \langle x, t \rangle} / \delta x^2]$$

mit Transport in Richtung x. Abb.65 zeigt schematisch die-
se Beziehung.

Die Transportgeschwindigkeit ist hierbei abhängig von dem
Diffusionskoeffizienten der jeweiligen Komponenten. Bei
hohen Drücken und Temperaturen wurden nur wenige Diffu-
sionskoeffizientenbestimmungen durchgeführt. Eine Größen-
ordnung hierfür geben experimentell durchgeführte Untersu-
chungen von ILDEFONSE & GABIS (1976) für $\text{SiO}_2 \langle \text{m.c.} \rangle$ bei
550°C und 1 kbar mit $D_{\text{SiO}_2 \langle \text{m.c.} \rangle} = 2.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Die
Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten zeigt
folgende Gleichung

$$[17] v_{D \langle t \rangle} = D_0 \exp(-E_m/kT)$$

$v_{D \langle t \rangle}$: Diffusionsgeschwindigkeit
 D_0 : Diffusionskoeffizient
 E_m : Aktivierungsenergie

Die Transportweiten sind bei Diffusionsvorgängen gering,
sie liegen im mm bis cm Bereich (GARRELS et al., 1949;
ILDEFONSE & GABIS, 1976; WALTHER & WOOD, 1984); FLETCHER
& HOFMANN (1974) geben hierfür die Gleichung an

$$[18] x_D = (2D_1 \beta t)^{1/2}$$

x_D : Transportweite bei
Diffusionsvorgängen
 D_1 : Diffusionskoeffizient
der Komponente 1
 β : Porosität

Ungeachtet des hydrostatischen Drucks können partielle
Druckunterschiede wie auch Dichteunterschiede in der Lö-
sung zur Zirkulation der Porenlösung führen (BRACE,
1972; ETHERIDGE et al., 1983; WALTHER & WOOD, 1984). Das
DARCY- Gesetz beschreibt den Transport der fluiden Phase

$$[19] J_{i \langle t \rangle} = \frac{\kappa}{\eta} (\rho_{f1g} - \nabla p)$$

$J_{i \langle t \rangle}$: Transportfluß bei
Infiltration
 κ : Permeabilität
 η : Viskosität
 ρ_{f1g} : Dichte der fl. Phase
 g : Erdbeschleunigung
 ∇p : Druckgradient

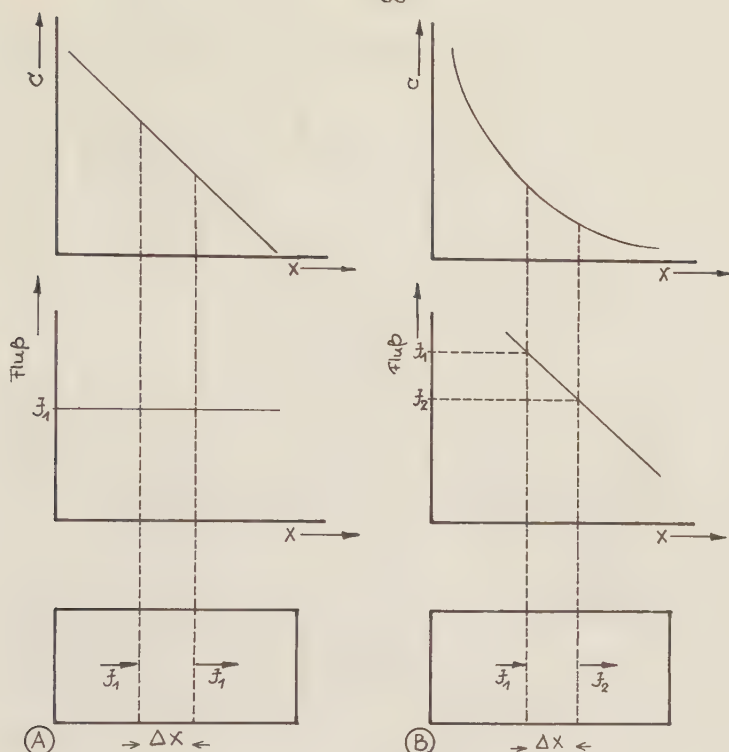


Abb. 65 Graphische Darstellung der Diffusion nach dem FICK'schen Gesetz:

- A) zeitlich unabhängiger Konzentrationsgradient - stationäre Zustandsbedingung nach 1.FICK'schen Gesetz, mit konstantem Fluß J_1
- B) Konzentrationsänderung am Ort x mit der Zeit - ein nicht stationärer Zustand dargestellt durch das 2.FICK'sche Gesetz mit verschiedenen Flüssen J_1 und J_2 (FYFFE et al., 1978, nach SHEWMAN, 1963)

KORZHINSKII (1959) bezeichnete diesen Transportmechanismus als Infiltration. Die Transportweiten sind hierbei infolge der größeren Mobilität geräumiger, nach FLETCHER & HOFMANN (1974) gilt

$$[20] x_{\text{inf}} = [K \cdot \nabla p / \eta \cdot \beta] \cdot t$$

x_{inf} : Transportweite bei Infiltration
 β : Porosität

Die Beziehung zwischen Transportmechanismus und Fluß der fluiden Phase für Gesteinsproben mit durchschnittlichen Korngrößen von 1mm bzw. 1cm zeigt Abb.66. WALTHER & WOOD (1984) nahmen hierfür eine Lösungsdichte von 0.9 [gm/cm³]

und eine Viskosität von 1.5×10^{-3} poise an; für die Transportgeschwindigkeit gilt

$$[21] \quad V_{f1} = J/dl \text{ [cm/sec]}$$

J : Volumenfluß
d : Breite des Bruches
bzw. Abstand der
Korngrenzen
l : Länge des Bruches

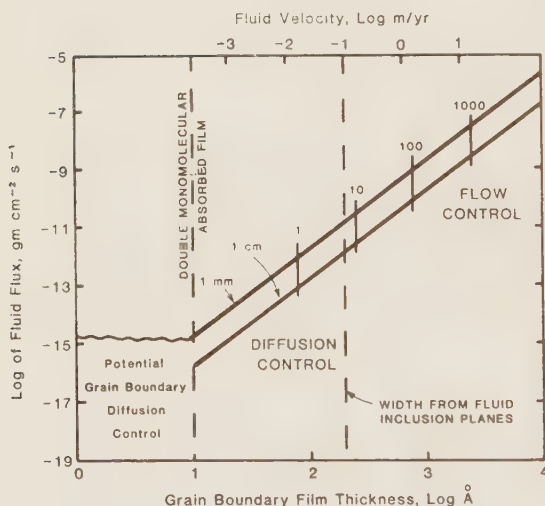


Abb. 66 Schematische Darstellung des (log.) Lösungsflusses bei einer angenommenen Korngrenzenfilmbreite von 1 mm bzw. 1 cm. Die Geschwindigkeit dieses Lösungsfilm ist im oberen Teil des Diagramms aufgetragen. WALTHER & WOOD (1984) geben zudem drei verschiedene Bereiche an mit den jeweils den Transport kontrollierenden Faktoren

WALTHER & WOOD, 1984

Devolatierungsreaktionen können im lokalen Bereich durch das Freisetzen fluider Phase den Druck p_{f1} soweit erhöhen, daß dieser den lithostatischen Druck p_{lith} übersteigt und dadurch entlang von Zonen mit geringer Zugfestigkeit (wie Korngrenzen oder Spaltflächen eines Minerals) Brüche entstehen (ETHERIDGE et al., 1983, 1984; WALTHER & ORVILLE, 1982; WALTHER & WOOD, 1984). Mit der Bruchbildung erhöht sich die Permeabilität des Gesteins (BRACE & ORANGE, 1968; ETHERIDGE et al., 1983). Der Volumenfluß J_v in Abhängigkeit von der Bruchgröße ist nach dem POISEUILLE-Gesetz

$$[23] \quad J_v = [d^3 l / 12 \eta] (\delta p / \delta z)$$

d : Durchmesser des
Bruches
l : Länge des Bruches
 $\delta p / \delta z$: Druckgradient in
Richtung z

WALTHER & ORVILLE (1982) haben diese Beziehung in einem Diagramm dargestellt, siehe Abb. 67.

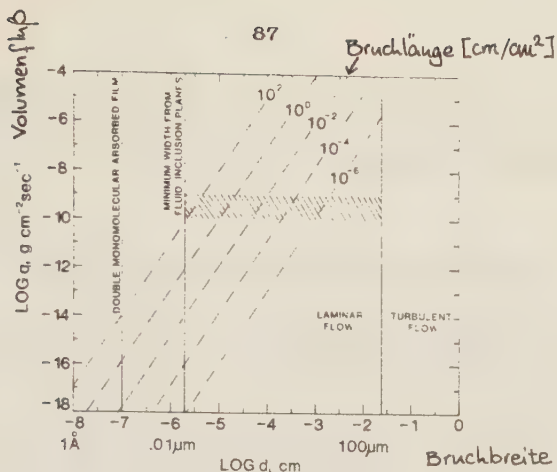


Abb. 67 Die Bruchlänge ist als Funktion von Volumenfluß (q) und der Bruchbreite (d) aufgetragen. Die gestrichelte Fläche zeigt den Bereich an, in der die Bedingungen der Regionalmetamorphose gelten dürfen, WALTHER & ORVILLE (1982)

Druckänderungen im System beeinflussen die Sättigungsbedingungen und somit auch die Auflösungs- und Kristallisationsgeschwindigkeiten der Minerale:

Druckerhöhung bewirkt, daß das chem. Potential einer in Lösung gehenden Komponente 1 erhöht wird
(PRIGOGINE & DEFAY, 1962)

$$[241] \mu_1(p_2) = \mu_1(p_1) + RT \cdot \ln(p_2/p_1)$$

Die Lösung zeigt sich untersättigt wodurch die Löslichkeit der jeweiligen Komponenten entsprechend erhöht wird, sodaß die Auflösung der Reaktanden vorangetrieben wird.

Öffnen von Brüchen und damit verbundene Druckentlastung hingegen erniedrigt die Löslichkeit der Minerale, die fluide Phase ist nunmehr übersättigt. Sind die Druckunterschiede gering, so können die Brüche wieder zuwachsen.

Wird durch Devolatisierungsreaktionen der Druckunterschied und somit eine Strömung in den Brüchen über längere Zeit aufrechterhalten, können je nach Sättigungsgrad Minerale mit einer faserigen Textur in die Kluft hineinwachsen und diese nach einer gewissen Zeit schließen (DURNY & RAMSEY, 1973; ETHERIDGE et al., 1983).

Die Zufuhr einer fluiden Phase aus einem externen Reservoir bildet ein eigenes Problemfeld, da dies die Gleichgewichtsbedingungen in einem System stark beeinflussen kann (RICE & FERRY, 1982; WOOD & WALTHER, 1986). Die Geländebeobachtungen in Ballachulish (Kap.2.4.2., S.50) bestätigen zumindest für dieses Gebiet die Annahme, daß den untersuchten Karbonatlagen während des Reaktionsablaufes keine fluide Phase aus anderen Lagen zugeführt wurde. Da durch die Dekarbonatisierungsreaktion H_2O und CO_2 freige-

setzt werden und die fluide Phase aufgrund des dadurch entstehenden partiellen Druckes eher nach "außen" dringen müßte, erscheint es höchst unwahrscheinlich, daß fluide Phase aus dem Nebengestein zugeführt werden konnte.

3.4. Wirkung der Geschwindigkeit der jeweiligen Teilschritte auf die Gesamtgeschwindigkeit

Die beschriebenen Elementarschritte ergeben im Zusammenspiel den Reaktionsmechanismus, wonach die verschiedenen Mikrotexturen gebildet werden. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit wird bei seriellen Vorgängen (wie z.B. bei der Sequenz Lösung - Transport - Kristallisation) maßgebend von der langsamsten Reaktionsstufe bestimmt. Wenn hierbei Teilreaktionen parallel zueinander ablaufen, wie z.B. Keimbildung und Keimwachstum, ist bei diesen Teilprozessen der schnellere ausschlaggebend. Definierte Rahmenbedingungen und festgelegte Milieufaktoren lassen daher nur einen bestimmten Reaktionsweg zu. Ändern sich ein oder mehrere Parameter während der Metamorphose, kann dies u.U. einen Wechsel im Reaktionsmechanismus bewirken. Um die Folgen für die Texturentwicklung abschätzen zu können ist es zunächst erforderlich, die Wechselwirkung verschiedener Teilreaktionsgeschwindigkeiten untereinander zu diskutieren.

3.4.1. Zur Kristallisation

Das Phänomen der Mineralneubildung im Laufe einer Dekarbonatisierungsreaktion aus einer wässrigen Lösung stellt einen komplexen Sachverhalt dar, da hier nicht wie bei der Auskristallisation aus der Schmelze der Sättigungsgrad des Mediums mit dem Grad der Temperaturüberschreitung (Unterkühlung) gleichgesetzt werden kann. Die 'Vorgeschichte' der Probe ist entscheidend, da bei den Devolatisierungsreaktionen 1. die Lösungsgeschwindigkeit den Sättigungsgrad der Lösung an jeweiligen Komponenten beeinflusst, 2. durch den Transport die Reichweite der gelösten Komponenten vom Lösungsort fort bestimmt wird und damit die Auswahl der Keimorte. Die Reaktionstextur wird damit vom Konkurrenzverhalten zwischen Keimbildung und Keimwachstum geprägt. Wie in Kapitel 3.3.1.2.1. (Seite 76) diskutiert, ist die notwendige Aktivierungsenergie für zweidimensionale Keimbildung geringer als bei der heterogenen Keimbildung, sodaß bei geringen Übersättigungsbedingungen das Weiterwachsen weniger Initialkeime begünstigt wird (Bildung von Porphyroblasten). Bei höheren Lösungskonzentrationen hingegen ist die Differenz zwischen den beiden Keimbildungsenergien vernachlässigbar, und die Keimzahl kann kontinuierlich zunehmen.

Diesen Grenzbedingungen entsprechen die zwei alternativen Modelle, die von GALWEY & JONES (1966) und KRETZ (1966) nach Geländebeobachtungen vorgeschlagen wurden:

a) Alle Keime werden gleichzeitig gebildet und ihr Wachstum ist abhängig von der Zufuhrgeschwindigkeit gelöster Komponenten.

b) Kontinuierliche Keimbildung bei konstanter Wachstumsgeschwindigkeit

3.4.2. Kristallisationsgeschwindigkeit im Vergleich zum Transport

Im folgenden werden seriale Abläufe betrachtet, bei denen wie schon erwähnt die langsamere Reaktionsstufe den Reaktionsmechanismus prägt.

3.4.2.1. Transportgeschwindigkeit sei kleiner/gleich der Kristallisationsgeschwindigkeit $v_{tr} \leq v_{kr}$

Erfolgt die Anlagerung gelöster Komponenten an einen Keim schneller, als der Bedarf an ihnen aus der unmittelbaren Umgebung geliefert werden kann, wird das Weiterwachsen der Produktphasen vom Transportvorgang kontrolliert. Die Komponenten in der schwach untersättigten bzw. übersättigten Lösung unmittelbar am Interface haben einen geringen chem. Potentialunterschied zu denen der festen Phase; das Reaktionssystem befindet sich nahezu im Gleichgewicht. Die wenigen Keime können zu idiomorphen Mineralen heranwachsen, die Kornform wird abgesehen von Milieufaktoren durch die jeweiligen Sättigungsbedingungen bestimmt (s. S.78). Vom Ausmaß der Stoffzufuhr hängt es ab, wie groß die einzelnen Körner werden können.

3.4.2.2. Transportgeschwindigkeit sei größer als die Kristallisationsgeschwindigkeit $v_{tr} > v_{kr}$

In diesem Fall erfolgt der Nachschub an notwendigen Komponenten viel schneller als eine Anlagerung an die Produktphasen möglich ist. Der resultierende Konzentrationsanstieg in der Lösung führt zu einer Übersättigung der fluiden Phase und damit zu einer Diskontinuität der chem. Potentiale am Interface, sodaß der Reaktionsabschnitt vom Interface kontrolliert wird. Dendritische bis massige Wachstumsformen werden begünstigt, u.U. können sich sekundäre Keime bilden.

3.4.3. Lösungsgeschwindigkeit im Vergleich zum Transport

Dieser Reaktionsabschnitt, Lösung und Transport, ist entscheidend für die jeweils herrschenden Wachstumsbedingungen der Produktphase.

3.4.3.1. Lösungsgeschwindigkeit sei größer/gleich der Transportgeschwindigkeit $v_L \geq v_{Tr}$

Bei einem langsamen Transportvorgang im Vergleich zur Auflösung eines Minerals kann der Konzentrationsabfall unmittelbar am Interface leicht ausgeglichen werden. Die schwach untersättigte bis nahezu gesättigte Lösung direkt am Interface ist in einem quasi Gleichgewichtszustand mit dem Reaktanden (geringer chem. Potentialunterschied), so daß die Lösungsgeschwindigkeit vom Transport kontrolliert wird. Ein am gesamten Interface erfolgender Lösungsvorgang führt bevorzugt zu Kornformen mit hohem Rundungsgrad.

3.4.3.2. Lösungsgeschwindigkeit sei langsamer als die Transportgeschwindigkeit $v_L < v_{Tr}$

Wenn der Wegtransport gelöster Komponenten sehr rasch erfolgen kann, nimmt die Konzentration in der Lösung schnell ab, ein Gleichgewicht zwischen den Komponenten in der fluiden und der festen Phase kann sich nicht einstellen. Der zunehmende chem. Potentialunterschied bewirkt, daß der Lösungsvorgang nunmehr von Prozessen unmittelbar am Interface kontrolliert wird. Die stark untersättigte Lösung greift die Mineraloberfläche an bevorzugten Stellen an und führt zu einer ausgeprägten Ätzgrubenbildung.

3.4.4. Zusammenstellung der vier Grenzfälle

Die Reaktionsmechanismen, aufgrund derer die verschiedenen Mikrotexturen gebildet werden, ergeben sich aus dem Zusammenspiel der Elementarschritte; um die Wirksamkeit der verschiedenen Teilreaktionsgeschwindigkeiten auf das Gesamtgeschehen beurteilen zu können, sind die Grenzfälle zu betrachten. In einer schematischen Darstellung sind vier Grenzfälle zusammengestellt (Abb.68). Die Lage des chem. Potentialunterschiedes charakterisiert zwei Haupttypen:

Typ Ia) zeigt sehr deutlich, daß der chem. Potentialunterschied zwischen den Komponenten der festen Phase und jenen der fluiden Phase sowohl beim Reaktanden wie beim Produkt minimal ist und daher der gesamte Gradient innerhalb der fluiden Phase liegt. Bei Typ Ib) gilt diese Bedingung allein für den Reaktanden; die Lösung ist hinsichtlich der Produktphase übersättigt, die Wachstumsbedingungen dieser Phase werden maßgeblich hierdurch beeinflusst.

Beim Reaktionsmechanismus Typ I) ist also der Lösungsvorgang selbst so schnell, daß der Transport der gelösten Komponenten vom Reaktanden weg zur Produktphase hin den Reaktionsvorgang bestimmt (Transport-kontrollierter Reaktionsmechanismus).

Beim Reaktionsmechanismus nach Typ II) hingegen liegt der Hauptanteil des chemischen Potentialunterschieds unmittelbar am Interface des Reaktanden. Somit ist der Lösungsvorgang entscheidend für den Reaktionsvorgang, da hierdurch der Sättigungsgrad in der fluiden Phase hinsichtlich einer Produktphase bestimmt wird, (Interface-kontrollierter Reaktionsmechanismus).

Dies gilt nicht nur für die Extremform von Typ IIa, sondern auch für IIb, da, "ungehinderter" Transport vorausgesetzt, an der Produktphase immer nur soviel angelagert werden kann, wie am Interface des Reaktanden in Lösung geht; ein sehr hoher Stoffverbrauch bei der Kristallisation würde lediglich eine Zunahme des Potentialunterschiedes am Interface bewirken und damit Typ IIa entsprechende Verhältnisse herbeiführen.

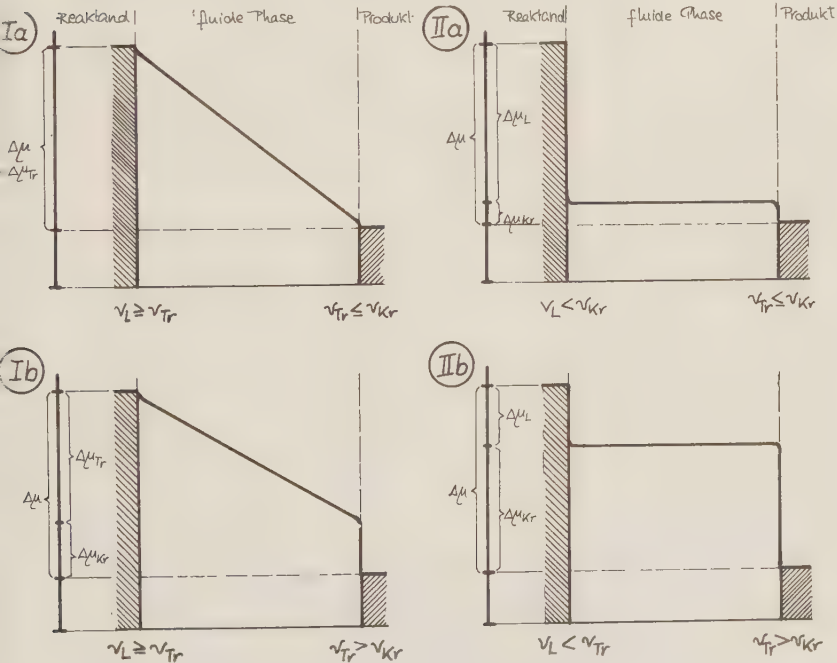


Abb.68 Zusammenstellung der vier Grenzfälle in einer schematischen Darstellung (chem.Potential vs. Rauminheit)

I TRANSPORT - kontrolliert

a) $v_L \geq v_{Tr}$; $v_{Tr} \leq v_{Kr}$

b) $v_L \geq v_{Tr}$; $v_{Tr} > v_{Kr}$

II INTERFACE - kontrolliert

a) $v_L < v_{Tr}$; $v_{Tr} \leq v_{Kr}$

b) $v_L < v_{Tr}$; $v_{Tr} > v_{Kr}$

3.5. Das Gleichgewicht bei chemischen Reaktionen

Bei der Untersuchung von Reaktionsmechanismen in natürlichen Systemen und entsprechendem Vergleich mit experimentellen Ergebnissen, stellte sich in zunehmendem Maße die Frage nach dem Gleichgewichtszustand während des Reaktionsablaufs, konkret, welchen qualitativen Einfluß Temperatur (und Druck) auf das Reaktionsgeschehen haben.

Im Folgenden wird diskutiert, wie chemische Reaktionen in der Nähe des Gleichgewichtes ablaufen, und wie sich das System weit weg vom Gleichgewicht entwickeln kann. Grundlage für folgende Darlegung sind neben dem Kapitel über Gleichgewichte chemischer Reaktionen in MOORE & HUMMEL (1976) die Arbeiten von DE GROOT (1960), PRIGOGINE (1967), (1981); GLANSDORFF & PRIGOGINE (1971) sowie PRIGOGINE & STENGERS (1981).

Die Betrachtung beschränkt sich auf chem. Reaktionen.

3.5.1. Das chemische Gleichgewicht

Ein thermodynamisches System entspricht einem zu untersuchenden Teilvolumen eines Ganzen, das von seiner Umgebung durch eine wohldefinierte Grenze abgetrennt ist. Das System ist als isoliert zu bezeichnen, wenn weder Energie- noch Materieaustausch mit der Umgebung erfolgen, als geschlossen, wenn ein Energieaustausch in Form von Wärme oder Arbeit mit der Umgebung möglich, die Grenzfläche jedoch für Partikeln undurchlässig ist. Offene Systeme hingegen können sowohl Energie wie Materie über eine permeable Grenzfläche mit dem externen Reservoir austauschen.

Zustandsgrößen, wie z.B. Druck, Volumen oder Temperatur, kontrollieren die Eigenschaften des Systems.

Ein System hat seinen Gleichgewichtszustand erreicht, wenn es im zeitlichen Verlauf seine Eigenschaften nicht zu ändern sucht. Kennzeichnend hierfür ist, daß bestimmte thermodynamische Potentiale einen Extremwert erreichen: so zeigt im isolierten System die Entropie mit ihrem Maximalwert, im geschlossenen System jedoch die freie Energie mit ihrem Minimum den Gleichgewichtszustand an.

Der Zustand ist stabil, wenn das System bei geringen Störungen spontan zu dieser Gleichgewichtslage zurückkehrt. Strebt das System hingegen zu einem neuen Zustand, so war der Ausgangszustand instabil.

Um nachvollziehen zu können, wie Reaktionen während der Metamorphose in Gesteinen abgelaufen sind, ist es sinnvoll ein einfaches heterogenes System, das aus verschiedenen Phasen besteht, anzunehmen, dessen Zustand allein durch thermische, mechanische und chemische Prozesse bestimmt wird und andere Einflüsse wie elektrische oder gravitative u.a. zu vernachlässigen. Diese Systeme haben einen Gleichgewichtszustand erreicht, wenn alle Reaktionen bereits (spontan) abgelaufen sind und im zeitlichen

Verlauf keine Änderung im System mehr erfolgt. Änderungen der externen Bedingungen, wie Temperatur- oder Druckerhöhung, können eine Abweichung des Systems vom Gleichgewichtszustand bewirken. Die Reaktionen, die daraufhin einsetzen, verlaufen stets irreversibel, da sie mit einer Entropiezunahme im System verbunden sind; (reversible Verläufe erfordern, daß infinitesimale Änderungen einer Zustandsgröße genügen, um eine Umkehrung eines Prozesses zu bewirken).

Um die thermodynamischen Größen auch bei Zuständen weit weg vom Gleichgewicht verwenden zu können, wird angenommen, daß ein System in genügend kleine Massenelemente geteilt werden kann, in denen Änderungen vernachlässigbar sind und somit die Prinzipien der Gleichgewichtsthermodynamik erfüllt werden. Das lokale Gleichgewicht setzt also voraus, daß Änderungen im System viel langsamer verlaufen, als daß sie in einer bestimmten Zeit meßbar wären. KORZHINSKII führte die Bezeichnung Mosaikgleichgewicht ein: in den einzelnen Teilvolumina des Gesteins werden die Gleichgewichtsbedingungen erfüllt, obwohl das Ganze nicht im Gleichgewicht ist (KORZHINSKII, 1959).

3.5.2. Prozesse nahe am Gleichgewicht

Ein gewisses Abweichen eines Systems vom Gleichgewichtszustand kann genügen, um einen spontanen Reaktionsablauf zu bewirken. Die Reaktionsgeschwindigkeit des irreversiblen Prozesses entspricht dem Fluß J, sie wird durch den Gradienten der Zustandsvariablen, der Kraft X, verursacht. In der Nähe des chemischen Gleichgewichtes ist die phänomenologische Beziehung zwischen der thermodynamischen Größe Kraft und der kinetischen Größe Fluß linear; sie kann in der allgemeinen Form

$$[24] \quad J_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad (i, k=1, 2, \dots, n)$$

ausgedrückt werden.

Die Koeffizienten L_{ik} werden als phänomenologische Koeffizienten bezeichnet. Während die Koeffizienten L_{ii} z.B. die der Wärmeleitfähigkeit oder der gewöhnlichen Diffusion sind, entsprechen die Koeffizienten L_{ik} mit $i \neq k$ Überlagerungserscheinungen zweier irreversibler Prozesse i und k , wie z.B. Thermodiffusion.

Ein fundamentales Theorem im linearen Bereich der irreversiblen Prozesse ist ONSAGERS reziproke Beziehung. Sie besagt, daß (bei geeigneter Wahl der Kräfte und Flüsse) die Matrix der phänomenologischen Koeffizienten symmetrisch ist, $L_{ik} = L_{ki}$, wodurch ihr Anzahl reduziert wird.

Bei isothermen Diffusionsvorgängen ohne Einwirkung äußerer Kräfte gelten die linearen Diffusionsgleichungen nach dem FICK'schen Gesetz. Die Überlagerungseffekte bei der Diffusion mehrerer Komponenten sind gering, sie müssen jedoch bei elektrolytischen Lösungen mitberücksichtigt werden.

Bei chemischen Reaktionen entspricht dem Fluß die Reak-

tionsgeschwindigkeit und der thermodynamischen Kraft die Affinität. Die Gleichung, die die zwei Größen miteinander verbindet ist nicht-linear:

$$[25] \quad v = \bar{v} [1 - \exp(-A/RT)]$$

v = Reaktionsgeschwindigkeit
 $\bar{v}$ = Hinreaktion
 $A = - \sum \nu_j \mu_j$, Affinität
 ν_j = stöchiom. Koeff.
 R = Gaskonstante

Da nahe am Gleichgewicht für $|A/RT| \ll 1$ gilt, ändert sich die Gleichung zu

$$[26] \quad v = (\bar{v}/R) \cdot (A/T),$$

die nunmehr die Bedingungen für die lineare Gesetzmäßigkeit $v = LX$ erfüllt, mit $L = \bar{v}/R$ und $X = A/T$.

Die irreversiblen Prozesse führen zu einer Entropiezunahme im System, auch Entropieerzeugung genannt. Es ist dabei wichtig, daß diese Entropieproduktion $d_i S/dt$ eine monotone Änderung darstellt und im zeitlichen Verlauf ihr Vorzeichen nicht ändert, was für eine Entropieänderung durch die Wechselwirkung mit der Umgebung, Entropiefluß $d_w S$, nicht gelten muß. ($dS = d_i S + d_w S$)

Um feststellen zu können, ob sich ein System auf einen Gleichgewichtszustand zuentwickelt, ist über den Massenerhaltungssatz und den 1. Hauptsatz hinaus auch der 2. Hauptsatz der Thermodynamik, (GIBBS'sche Gleichung), anzuwenden.

$$[27] \quad T d_i S = dU + PdV - \sum_j \mu_j dM_j$$

Die Entropieproduktion entspricht der Summe der verschiedenen Produkte von Flüssen und den zugehörigen Kräften und gilt als ein Kriterium für die Entwicklung eines Systems, (d.h., $d_i S/dt > 0 \rightarrow$ das System entwickelt sich auf das Gleichgewicht zu).

$$[28] \quad d_i S/dt = P[S] = \int (J_j X_j) dV > 0$$

Auferlegte Grenzbedingungen wie z.B. eine Temperaturdifferenz zwischen dem System und seiner Umgebung können verhindern, daß die Entropieproduktion gleich Null wird, und hindern somit ein System daran, zum Gleichgewicht zurückzufinden. Die Zustandsvariablen streben asymptotisch einem zeitunabhängigen Wert zu; erreicht die Entropieproduktion unter diesen Umständen einen minimalen Wert, der kompatibel mit den externen Bedingungen ist, so stellt sich in dem System ein stationärer Zustand (steady state) ein: alle thermodynamischen Kräfte und Flüsse des Systems haben nunmehr zeitlich - nicht unbedingt räumlich - einen konstanten Wert. Dies gilt auch für die Entropie, d.h. eine interne Entropieproduktion muß durch einen negativen Entropiefluß aus der Umgebung kompensiert werden, oder

anders gesagt, in einem stationären Zustand fließt die Entropie aus dem System in die Umgebung und erhöht somit den externen Anteil.

Anhand eines Beispiels soll nun dargelegt werden, welche Entwicklungen in den jeweiligen Systemen zu erwarten sind: vorausgesetzt sei ein heterogenes System, in dem unter isobaren Bedingungen chemische Reaktionen (endotherm) und Transport der Massenanteile erfolgen. Für die Entropieerzeugung gilt

$$[29] \quad d_i S/dt = J_1 X_1 + J_2 X_2$$

mit

$J_1 \equiv v$	(chem. Reaktionsgeschwindigkeit)
$X_1 \equiv A$	(Reaktionsaffinität)
$J_2 \equiv J_M$	(Diffusionsfluß)
$X_2 \equiv \nabla c$	(Konzentrationsgradient)

Im Folgenden werden vier Modellfälle betrachtet, bei denen dem jeweiligen System ein thermischer Puls als Startbedingung zugeführt wird.

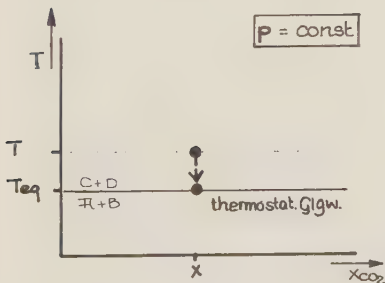
A) Reaktion $A + B \leftrightarrow C + D$, keine Änderung der Zusammensetzung der fluiden Phase

1. Isoliertes System

Ein heterogenes System mit den Mineralparagenesen $A + B$ wird um einen bestimmten Temperaturbetrag ΔT über die Gleichgewichtskurve von $A + B \rightleftharpoons C + D$ erwärmt und dann ideal isoliert. Unter "Verbrauch" von Energie werden die Produktphasen $C + D$ gebildet.

Dieses System kann nun weder Energie noch Materie mit der Umgebung austauschen, ($d_m S = 0$, folglich ist $dS = d_i S$). Damit unterliegt es keiner Grenzbedingung, die Prozesse im System streben dem thermostatischen Gleichgewichtszustand zu. Er wird erreicht, wenn kein Massentransport mehr erfolgt, die Reaktionsgeschwindigkeit verschwindet ebenso wie die Affinität, d.h. alle Kräfte und Flüsse in dem System gleich Null sind, sodaß überall die Bedingung gilt

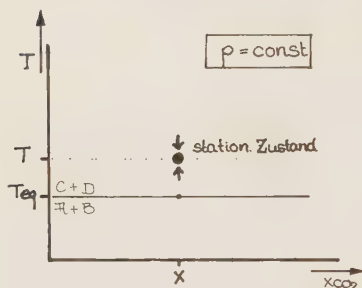
$\mu_j^A = \mu_j^B = \mu_j^C = \mu_j^D$. Die Entropie erreicht ihren maximalen Wert, die Entropieproduktion ist gleich Null. In isolierten Systemen können demnach keine stationären Zustände entstehen.



2. Geschlossenes System

Dieses System kann über seine Grenzfläche Energie bzw. Arbeit mit der Umgebung austauschen, der Entropiefluß ist proportional dem Wärmefluß ($d_e S = dQ/T$). Bei einer genügend hohen Wärmezufuhr kann die durch die endotherme Reaktion verbrauchte Energie kompensiert werden, die Temperatur im System bleibt konstant. Dies entspricht einer auferlegten Grenzbedingung, die das System daran hindert den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Für die Entropieproduktion gilt $d_i S = dS - d_e S > 0$, sie wird soweit abnehmen

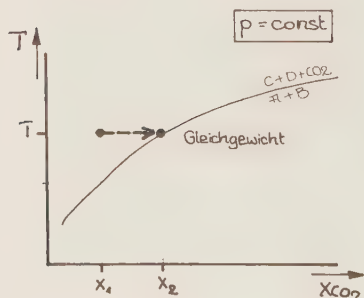
bis sie einen minimalen Wert erreicht, der mit der auferlegten Grenzbedingung vereinbar ist; es wird ein stationärer Zustand erreicht, d.h. die Summe der Austauschprozesse wird Null und innerhalb des Systems stellt sich ein konstanter Konzentrationsgradient ein, (siehe hierzu Abb. 65, S. 85). Die Reaktionen laufen solange ab, bis einer der Reaktanden verbraucht ist.



B) $A + B \leftrightarrow C + D + CO_2$, die Zusammensetzung der fluiden Phase ändert sich während des Reaktionsablaufs

1. Geschlossenes System

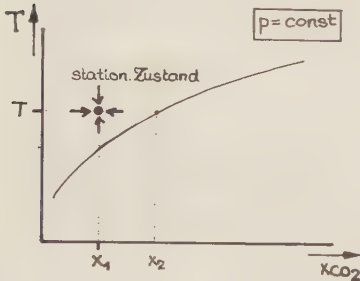
Bei dieser Versuchsanordnung wird durch den Reaktionsumsatz CO_2 freigesetzt. Die CO_2 -Produktion verschiebt (isotherm) die Zusammensetzung der Gasphase zu höherem x_{CO_2} . Dieser Vorgang entspricht einer Störung, die auf die Kräfte X_1 und X_2 (d.h. p und T), die ursprünglich durch



den thermischen Austausch mit der Umgebung festgelegt waren, einwirkt und eine Änderung der chemischen Potentiale der Komponenten bewirkt, sodaß die Affinität abnimmt, und eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit einsetzt. Dies hat einen entsprechenden Einfluß auf interne Transportvorgänge: Das System entwickelt sich auf den isothermen Gleichgewichtszustand zu.

2. Offenes System

Anders bei offenen Systemen: hier kann sich die Affinität sowohl durch Stoffzufuhr aus der Umgebung wie durch chemische Reaktionen im System ändern. Bei geeignetem Stoffaustausch kann eine Änderung der Zusammensetzung der fluiden Phase verhindert werden und die Affinität bleibt im zeitlichen Verlauf konstant. Beim Erreichen des stationären Zustandes können die Gradienten im System als Funktion der Raumkoordinaten einen konstanten Wert annehmen, während die Summe der Flüsse gleich Null wird.



In den offenen Systemen sind für die Komponenten zwei Bedingungen möglich:

- a) durch den Austausch mit der Umgebung erhalten sie einen konstanten, zeitunabhängigen Wert. Ihre chemischen Potentiale werden vom externen Reservoir kontrolliert, dadurch werden sie zu Zustandsgrößen des Systems;
- b) sie können infolge der Prozesse im System (dem Massenerhaltungssatz entsprechend) die Grenzfläche nicht durchqueren.

Betrachtet man ein System, das z.B. die Komponenten A, B, C und D enthält, kann hier für A und B die Bedingung 'a', für C und D die Bedingung 'b' gelten; in einem anderen System könnten die Bedingungen genau umgekehrt oder auch für beliebige andere Kombinationen gelten, z.B.: A und D → 'a', B und C → 'b'.

(KORZHINSKII (1959) bezeichnete Komponenten, die der ersten Bedingung unterliegen als "perfectly mobile components", die anderen als "inert").

Die lineare Thermodynamik beschreibt ein vorhersagbares Verhalten von Systemen, die sich in der Nähe des Gleichgewichts befinden: sie streben auf einen Zustand mit minimaler Entropieproduktion zu, der mit den auferlegten Grenzbedingungen vereinbar ist. Die freie Energie des Systems befindet sich irgendwo zwischen dem Anfangswert und dem durch das chemische Gleichgewicht festgelegte Minimalwert, ihr jeweiliges Niveau ist sowohl von den Gleichgewichtskonstanten wie von der Fließgeschwindigkeit abhängig. Während die unabhängigen Flüsse im System gleich Null sein müssen, können festgelegte Kräfte bewirken, daß die korrespondierenden Flüsse sowohl zeitlich wie räumlich einen konstanten Wert einnehmen.

Störungen oder Fluktuationen können eine Reihe von Änderungen im System bewirken, nach dem Prinzip von LE CHATELIER rufen sie eine Gegenbewegung hervor, sodaß sich der stationäre Zustand bald wieder einstellen kann. Ein Kriterium zur Feststellung der Stabilität des Systems hinsichtlich Fluktuationen ist die 2. Ableitung der Entropie, $\delta^2 S$ muß eine negativ definite Größe sein ($\delta^2 S < 0$); wie GLANSDORFF & PRIGOGINE (1971) zeigen, entspricht die zeitliche Variation von $\delta^2 S$ der Entropieproduktion $d_i S/dt$. Eine Störung wird also gedämpft, wenn die beiden Bedingungen

$$[30] \quad \delta^2 S < 0$$

$$[31] \quad \frac{1}{2} \delta(\delta^2 S)/\delta t = d_i S/dt > 0$$

erfüllt sind.

Ändern sich die Randbedingungen, kann das System seinen Initialzustand "vergessen" und spontan jeden von der Randbedingung "diktieren" Zustand einnehmen.

Das thermodynamische Gleichgewicht ist somit ein Sonderfall, in dem Fluß und Kraft definitionsgemäß verschwinden und die Entropieerzeugung gleich Null ist.

Es soll noch erwähnt sein, daß bei stationären Zuständen eine Koppelung irreversibler Vorgänge möglich ist. In offenen Systemen können Überlagerungen von Transportphänomenen mit jenen der chemischen Reaktion zu einer Konzentrationsänderung für jene Komponenten führen, die dem System zugeführt werden, die aber an der Reaktion nicht beteiligt sind. Aus den Vorzeichen der phänomenologischen Koeffizienten läßt sich schließen, ob die Konzentration dieser Komponenten im System gegenüber der Umgebung steigen oder fallen wird.

3.5.3. Prozesse weit weg vom Gleichgewicht

In gleichgewichtsfernen Situationen ist die Reaktionsaffinität A sehr groß, mit $(A/RT \rightarrow \infty)$ vereinfacht sich die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit zu

$$[32] \quad v \rightarrow \nabla \quad \nabla = \text{Hinreaktion}$$

und wird somit unabhängig von der Affinität (vgl. hierzu S. 94, [26]). Die lineare Gesetzmäßigkeit bleibt auch weit weg vom Gleichgewicht gültig, unter der Voraussetzung, daß durch die Affinität A_i der jeweiligen Einzelschritte i die Bedingung $|A_i/RT| \ll 1$ nicht verletzt wird. Ein stationärer Zustand bleibt stabil und willkürliche Störungen werden, wie im gleichgewichtsnahen Bereich, gedämpft. Die Situation ändert sich, wenn eine Reaktionsabfolge eine katalytische Stufe enthält, (bei Reaktionen im Gestein hat H_2O i. d. R. diese Funktion). Insbesondere autokatalytische Reaktionsschritte, bei denen ein Zwischenglied durch sein Entstehen zugleich seine eigene weitere Produktion

begünstigt, können nur mit Hilfe von nichtlinearen Funktionen beschrieben werden. Während nahe am Gleichgewicht die katalytische Aktivität nicht genügt, um den stationären Zustand zu stören, kann bei gleichgewichtfernen Situationen das System instabil werden. Um beurteilen zu können, unter welchen Bedingungen das System instabil wird, ist es notwendig die zeitliche Ableitung von $\delta^2 S$ der Störung zu betrachten:

$$[33] \quad \frac{1}{2} \cdot \delta(\delta^2 S) / \delta t = \delta J_s \delta X_s \quad (\delta J_s \delta X_s \hat{=} \delta v_s \delta A_s, \text{ vgl. S. 95})$$

der linke Term von [33] wird als Überschußentropieproduktion bezeichnet, δJ und δX geben die Abweichung von den stationären Werten J und X als Folge der Störung an. Solange für die Überschußentropieproduktion $\delta J_s \delta X_s > 0$ gilt, ist das System hinsichtlich Störungen stabil; es befindet sich auf dem "thermodynamischen Ast". Die Situation kann sich jedoch ändern, wenn der Betrag negativ wird. Das System ist nicht mehr unabhängig von Schwankungen, sie werden nicht mehr gedämpft, sondern verstärkt bis sich eine neue Art von Ordnung einstellt.

PRIGOGINE beschreibt mit Hilfe eines theoretischen Modells ("Brüsselator") eine Möglichkeit der Entwicklung zu einer derartigen neuen Art von Ordnung: beim Überschreiten einer kritischen Konzentration und somit der Instabilitätsschwelle wird der stationäre Zustand zu einem "instabilen Fokus". Das System strebt nun unabhängig von den Anfangsbedingungen einen "Grenzzyklus" an und rotiert um den Fokus herum, (Abb. 69). Dies bewirkt, daß die Konzentrations der beteiligten Zwischenglieder in einer wohl-

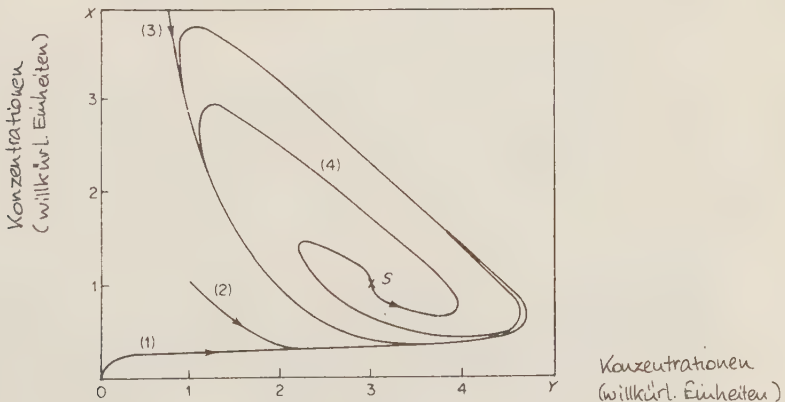


Abb. 69 Grenzzyklus: der Mittelpunkt des Zyklus ist der stationäre Zustand, der unter den gegebenen Bedingungen instabil ist. Alle Trajektionen (hier fünf) führen unabhängig vom Anfangszustand zu dem Zyklus
 1) $X = Y = 0$; 2) $X = Y = 10$; 3) $X = 10; Y = 0$; 4) $X = 1; Y = 3$

definierten Periode als Funktion des physikalisch-chemischen Zustands des Systems zu schwingen anfangen. Die chemische Oszillation wird von den kinetischen Konstanten und von den Randbedingungen kontrolliert. Geringfügige Schwankungen können in einer homogenen Lösung zu räumlichen Konzentrationsunterschieden und somit zur Diffusion führen. Hierdurch entstehen wiederum neue Arten von Instabilitäten, wodurch die räumliche Symmetrie brechen kann, (Abb.70). Folglich können sich sowohl zeitlich wie räumlich Schwingungen, chemische Wellen unterschiedlicher Konzentrationen, stabilisieren – ein Vorgang, der durch stark unterschiedliche Diffusionskoeffizienten zweier Komponenten begünstigt wird. Ein chemisches Beispiel hierfür ist

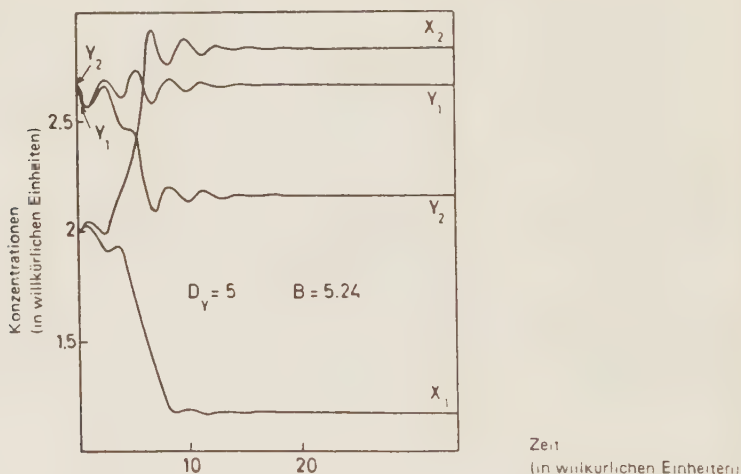


Abb.70 Eine Störung der Konzentration von Y im Behälter 2 (Y_2) um den homogenen Zustand zum Zeitpunkt $t=0$ erhöht die Produktionsrate von X in dem selben Behälter (X_2) entsprechend der Autokatalyse. Dieser Effekt verstärkt sich solange, bis ein neuer Zustand erreicht wird, der die räumliche Symmetrie (gleiche Konzentration X und X_2 , Y und Y_2) bricht. PRIGOGINE, 1986

die Zhabotinski-Reaktion (u.a. von HERSCHKOWITZ, 1970 untersucht): in dem reagierenden System setzen in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration und der Temperatur periodische Farbschwankungen ein, wobei die Farbänderungen nicht gleichzeitig in der ganzen Lösung erfolgen, sondern an einer Stelle einsetzen und sich von dort aus in alle Richtungen verbreiten. Zudem kann in einem lokalen Bereich eine inhomogene Konzentrationsverteilung sichtbar werden, durch chemische Oszillation entsteht ein stehendes Bild von Farbschichtungen, die sich über das ganze System verbreiten. Nähert sich das System dem Gleichgewicht, wird

die Lösung wieder homogen.

Die natürlichen Proben sind i.allg. heterogene Systeme. Sie können weitere Phänomene entwickeln. Das System kann seine Größe selbst bestimmen und somit auch selbst festlegen, welche Bereiche räumlich strukturiert oder von periodischen Konzentrationswellen durchquert werden (Abb.71). Das heißt aber auch, daß bei gegebenen Randbedingungen zwischen unabhängigen Ereignissen Korrelationen auftreten können und voneinander räumlich getrennt stattfindende Reaktionen voneinander abhängig werden. Dies kann

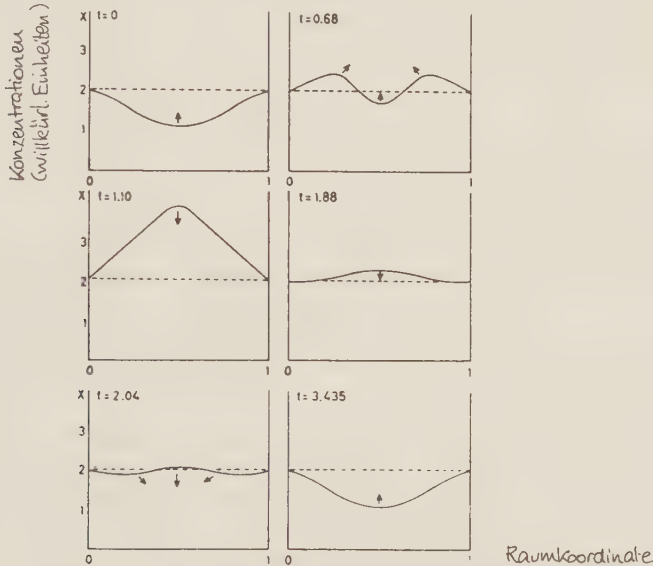


Abb.71 Chemische Welle, auf Computer mit den dimensionslosen Parametern $D_x = 8 \cdot 10^{-3}$, $D_y = 4 \cdot 10^{-3}$, $A = 2$, $B = 5.45$ simuliert (D_x , D_y sind Diffusionskoeffizienten) PRIGOGINE, 1986

zur Folge haben, daß mehrere stationäre Zustände entstehen, die jeweils unterschiedliche Konzentrationsgehalte der beteiligten Komponenten enthalten. Das System erhält, in Abhängigkeit von den kinetischen Faktoren, weit weg vom Gleichgewicht eine Raum-Zeit-Struktur: Prozesse werden nicht mehr allein vom unmittelbaren Reaktionsvorgang, sondern auch von der Umgebung stark mitbeeinflusst. Prigogine spricht bei derlei Vorgängen von einer Art "Fernordnung", die das System erhält, es wirkt nun selbst auf seine Umgebung und ist dadurch am Spiel der Wechselwirkungen des "Ganzen" beteiligt.

Es sei noch erwähnt, daß PRIGOGINE von dem thermodynamischen Ast als einer Art "Grundlösung" spricht. Ein Verzweigungsdiagramm, (Abb.72), zeigt die Aufeinanderfolge von Instabilitäten im System mit zunehmender Entfernung vom Gleichgewicht (Bifurkationstheorie), wobei jede Verzweigung eine neue Lösung für den jeweiligen kritischen Wert darstellt. Da die Umgebung mit ihren eigenen Schwankungen die Entwicklung stark beeinflussen kann, hat jede Reaktionsabfolge ihre eigene "Geschichte".

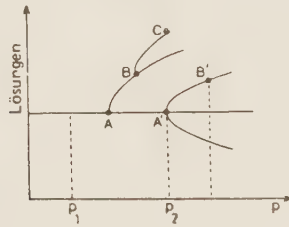


Abb.72 Aufeinanderfolgende Verzweigungen:
A, A' primäre Verzweigungspunkte auf dem thermodynamischen Ast (der der horizontalen Linie im Diagramm entspricht, p ein charakteristischer Parameter); B, B' sekundäre Verzweigungspunkte. PRIGOGINE, 1986

3.5.4. Diskussion

Irreversible Prozesse befinden sich in Gleichgewichtsnähe, wenn die ablaufenden chemischen Reaktionen die Bedingung $|A/RT| \ll 1$ erfüllen (S.94) und demnach die Gesetzmäßigkeiten der linearen Thermodynamik gelten. Für die Anwendung ist hieraus zu folgern, daß der chemische Potentialunterschied zwischen den Komponenten der festen und der fluiden Phase minimal sein muß (s.S.71, [2]). Dies bedeutet zugleich, daß in diesem Fall die fluide Phase am Interface gesättigt und stets im lokalen Gleichgewicht mit den festen Phasen ist. Für den Transport gelten (nach dem 1.FICK'schen Gesetz) ebenfalls lineare Beziehungen (S.93), wenn die Transportgeschwindigkeit im Vergleich zur Lösungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit kleiner ist, (Abb.90). Derartige lineare Beziehungen ermöglichen das Einstellen eines stationären Zustandes, d.h. alle thermodynamischen Kräfte und Flüsse des Systems sind zeitlich konstant, (S.85, Abb.65 und S.94).

Grundsätzlich bestimmt das Zusammenspiel von Lösungs- und Transportvorgängen den Reaktionsmechanismus, wobei der jeweils langsamere Vorgang das Geschehen kontrolliert, (S.88ff).

Auf Dekarbonatisierungsreaktionen angewandt bedeutet dies, daß bei Prozessen nahe am Gleichgewicht ein Transport-kontrollierter Reaktionsmechanismus zu erwarten ist.

Bei den Dekarbonatisierungsreaktionen wird CO_2 freigesetzt: ein geschlossenes System vorausgesetzt (isotherm, isobar), würde sich die Zusammensetzung der fluiden Phase sehr schnell in Richtung des Gleichgewichts verschieben, wodurch der Reaktionsvorgang zum Stillstand käme. Die Mineralparagenese puffert in diesem Fall die Zusammensetzung der fluiden Phase und hält sie quasi am thermostatischen Gleichgewicht. Dieser Prozess entspricht GREENWOOD's Modell zur Pufferkapazität der Karbonatgesteine während der Metamorphose, (GREENWOOD, 1975). Allein die verbreiteten Reaktionstexturen fordern umfangreiche Stoffumsätze, die unter den Bedingungen eines geschlossenen Systems nicht möglich sind (S.96).

Ein Austausch von CO_2 und H_2O zwischen dem Mikrosystem und der Umgebung jedoch kann das System daran hindern, den Gleichgewichtszustand zu erreichen, (offenes System!), es stellt sich ein stationärer Zustand ein, der Reaktionsvorgang wird solange aufrecht erhalten, bis einer der Reaktanden aufgebraucht ist (S.97). In offenen Systemen werden H_2O und CO_2 für diesen Fall als 'perfectly mobile components' bezeichnet, da sie vom externen Reservoir kontrolliert werden.

Ein allgemeingültiges Beispiel für die Situation eines stationären Zustandes stellt Typ Ia (Abb.68, S.91) dar: der Reaktand ist zugleich die "Grenze" des Systems zu seiner Umgebung; über die Intergranulare werden die gelösten Komponenten transportiert, treibende Kraft ist der (zeitlich konstante!) chem. Potentialgradient; da er in diesem Fall fast vollständig innerhalb der fluiden Phase liegt, entspricht er dem Konzentrationsgradienten in der Lösung. Reaktionsmechanismus Typ Ib) entspricht dem Zustand vor dem Erreichen des stationären Zustandes oder beim Einsetzen einer Störung. Die fluide Phase ist im lokalen Gleichgewicht mit dem Reaktanden, die Lösung ist jedoch hinsichtlich der Produktphase übersättigt, sodaß je nach Sättigungsgrad entweder viele Keime ausgefällt werden oder die Kornform/-größe sich entsprechend entwickelt. Dadurch wird die Konzentration der Lösung am Keimort herabgesetzt, das System strebt einem, dem Typ Ia entsprechenden, stationären Zustand zu. Dies entspricht dem erweiterten Prinzip nach LE CHATELIER, (siehe S.98), wonach bei Prozessen nahe am Gleichgewicht Störungen gedämpft werden.

Ein lokales Gleichgewicht zwischen fester und fluider Phase sowie das Einstellen eines stationären Zustandes im System, d.h. gleichbleibender Zu- und Abfluß von Energie bzw. auch Materie, entspricht den Bedingungen, die das Entstehen von Reaktionssäumen mit strengen Abfolgen ermöglichen, (siehe hierzu Kap.3.6.1.1., S.87ff).

H_2O trägt bei den gleichgewichtsnahen Vorgängen entscheidend zur Aufrechterhaltung des stationären Zustandes in offenen Systemen bei (s.o.). Zugleich hat es bei den einzelnen Reaktionsschritten eine bedeutende Aufgabe, (siehe

Kap. 3.3., S.69>; da es hierbei 1.allg. nicht verbraucht wird, gilt die Annahme, daß es als Katalysator wirkt als sehr wahrscheinlich.

Für irreversible Prozesse, die weit weg vom Gleichgewicht ablaufen, gelten die Gesetzmäßigkeiten der nichtlinearen Thermodynamik, zumal dann, wenn eine Reaktionsabfolge eine katalytische Stufe enthält, (S.98); bei Reaktionen im Gestein übernimmt i.d.R. H_2O diese Funktion. Bei gleichgewichtsfernen Prozessen ist die Reaktionsaffinität sehr groß (S.98); ein chem. Potentialgradient, der genau am Interface eines in Lösung gehenden Reaktanden liegt, entspricht dem "Löwenanteil" dieser Affinität (siehe S.71). Diese Situation ist möglich, wenn in einem System die Transportgeschwindigkeit größer als die Lösungsgeschwindigkeit des Reaktanden ist, da hierdurch unmittelbar am Interface ein großer Potentialunterschied zwischen den Komponenten in der festen und denen in der fluiden Phase entsteht, (siehe Kap. 3.4.3.2., S.90).

Wie im gleichgewichtsnahen Fall kontrolliert auch hier der langsamere Vorgang das Geschehen (S.88); auf Dekarbonatisierungsreaktionen angewandt bedeutet dies, daß bei Prozessen weit weg vom Gleichgewicht ein Interface-kontrollierter Reaktionsmechanismus zu erwarten ist.

Die Reaktionsmechanismen Typ IIa und IIb (S.91, Abb.68) stellen zwei ideal angenommene Möglichkeiten dar, die die genannten Bedingungen erfüllen. Den Darstellungen ist zu entnehmen, daß sich ein stationärer Zustand nicht einstellen kann, (da an mindestens einer der Grenzflächen fest/fluid kein lokales Gleichgewicht herrscht), vielmehr ist nach Überschreiten der Instabilitätsschwelle eine Vielfalt an Phänomenen möglich, (S.99f). Das heterogene System legt dann selbst die Bereiche fest, die strukturiert oder auch von Konzentrationswellen durchquert werden. Abb.71 (S.100) zeigt die zeitliche Entwicklung einer chemischen Welle bei festgelegten Parametern.

Für die Dekarbonatisierungsreaktionen ist unter diesen Bedingungen zu erwarten, daß die Keimorte der Produkte nicht mehr von den Reaktanden bestimmt werden, sondern allein von den jeweiligen Konzentrationen der gelösten Komponenten in den verschiedenen Bereichen abhängen. Dies schließt mit ein, daß die Produktphasen im Gestein unterschiedlich verteilt sein können, womit im Vergleich zu gleichgewichtsnahen Vorgängen eine Fülle von Reaktions-texturen möglich wird.

3.6. Anwendung des Reaktionsmechanismusmodells am Beispiel Monzoni und Vergleich mit anderen Reaktionstexturen aus den Gebieten Ballachulish und Isle of Skye

Nach dem in Kapitel 3.5.4. diskutierten Sachverhalt ist zu erwarten, daß in isogradennahen Proben, (d.h. geringe Temperaturüberschreitung, siehe Abb.55, S.67), Mikrotexturen mit Reaktionssäumen vorkommen, da hier "gleichgewichtsnah" Bedingungen angenommen werden können, (d.h. Transportkontrollierte Reaktionsmechanismen den Reaktionsvorgang bestimmen). In der Zone hingegen, (hohe Temperaturüberschreitung), kann das System bei den gegebenen Randbedingungen soweit vom Gleichgewichtszustand abweichen, daß es instabil wird, wodurch eine "Neuorganisation" im System initiiert wird; es ist zu erwarten, daß die Produktphasen eine größere Vielfalt in ihrer Verteilung zeigen. Die Reaktionsvorgänge dürften nach dem Prinzip des Interfacekontrollierten Reaktionsmechanismus ablaufen.

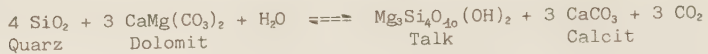
Beim Vergleich isogradennaher Proben mit jenen aus der Zone ist zudem mit folgenden Änderungen im System bzw. in der Umgebung zu rechnen:

- Zunahme der Temperatur
- Steigen des CO_2 -Gehaltes in der Gasphase infolge der Pufferkapazität des Gestein
- Freisetzen eines beachtlichen Volumens an flüchtiger Phase als Folge der Dekarbonatisierungs- und Dehydratationsreaktionen

Somit ist bei der Frage nach den kontrollierenden Faktoren für die jeweiligen Reaktionstexturen mitzuberücksichtigen, inwieweit Änderungen der Randbedingungen während des Reaktionsablaufs die Entwicklung der Reaktionstexturen beeinflussen können.

In den kieseligen Karbonaten nimmt mit steigendem Metamorphosegrad die Kornvergrößerung der Körner in der Grundmasse zu. Aus den Reaktionstexturen in den Gesteinen läßt sich schließen, daß die Phasen nach dem Reaktionsablauf keiner zusätzlichen Sammelkristallisation unterlagen. Ihre Kornform sowie ihre Verteilung im Gestein bestätigen vielmehr die Arbeitshypothese, daß die Kornvergrößerung zeitgleich mit den Dekarbonatisierungsvorgängen erfolgte, (S.23).

3.6.1. Talk - Calcit Reaktion



3.6.1.1. Talk - Calcit Reaktion in MONZONI

Die Talk-Calcit-Reaktion in Monzoni zeichnet sich dadurch aus, daß die Koronatextur während des gesamten Reaktionsablaufs beibehalten wird. Mit zunehmender Kontaktnähe ändert sich die Saumabfolge in den Proben in charakteristischer Weise.

Demnach können hier die Gesetze der linearen Thermodynamik irreversibler Prozesse angewandt werden. Bei der Betrachtung chemischer Reaktionen verbunden mit Transportphänomenen ist es jedoch notwendig, die Konzentration der jeweiligen Komponenten in der fluiden Phase mitzuberücksichtigen, diese kann aber in den nunmehr vorliegenden Gesteinen nicht mehr festgestellt werden. Da für Prozesse in der Nähe des Gleichgewichts die Reaktionsaffinität sehr gering ist (vgl. S.102), kann an der Phasengrenze das chemische Potential der Komponenten in der fluiden Phase gleich dem der festen Phase gesetzt werden. Unter Annahme eines unter linearen Bedingungen ablaufenden Transportes (vgl. S.102) entspricht die Konzentration der Lösung dem chemischen Potential der gelösten Komponenten (bzw. deren Aktivität, $[\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i]$). Die Reaktanden (Dolomit) legen die Grenzflächen des Systems zur Umgebung fest. Dem chemischen Potentialgradienten, (im weiteren auch 'Aktivität' genannt), der unter diesen Bedingungen vollständig innerhalb der fluiden Phase liegt (vgl. S.102), entspricht in diesem Fall der Konzentrationsgradient in der Lösung. Dieser Gradient ist der Motor für den Transport der gelösten Ionen/Komplexe.

Die Darstellung der Paragenese im Konzentrationsdreieck (Abb.73) erlaubt keinen Rückschluß auf den Reaktionsablauf. Die Anwendung chemischer Potentialdiagramme bzw. die Darstellung der Sättigungsflächen der stabilen Phasen im log. Aktivitätsdiagramm erweist sich hingegen als zweckmäßig, da die Oberflächen des Polyeders (Abb.74a) zugleich die Bedingungen des jeweiligen lokalen Gleichgewichts erfüllen: entlang der Oberfläche ist die fluide Phase hinsichtlich der Komponente der entsprechenden festen Phase gesättigt - $p, T, X_{\text{CO}_2} = \text{const.}$ als Randbedingung, (BURT, 1974). Abb.74b zeigt die Projektion des Sättigungspolyeders über die $\log a_{\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3}$ -Achse auf die $\log(a_{\text{CaCO}_3}/a_{\text{H}_2\text{O}})/\log(a_{\text{MgCO}_3}/a_{\text{H}_2\text{O}})$ -Fläche (nach WALTHER & HELGESON, 1980). Innerhalb der Calcit-Dolomit-Magnesit-Sättigungsflächen sind die Paragenesen stabil, außerhalb dieses Bereichs metastabil, z.B. Tremolit.

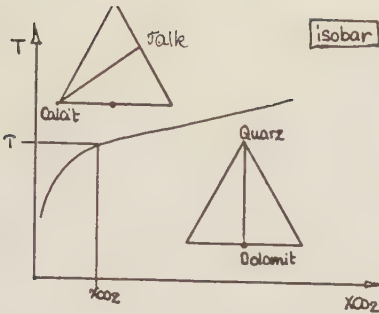


Abb. 73 T - X_{CO_2} - Diagramm mit den jeweils stabilen Paragenesen in Konzentrationsdreiecken dargestellt

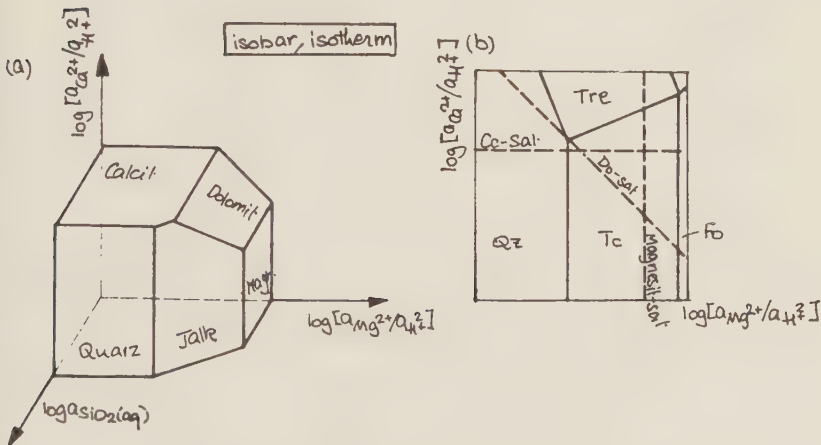


Abb. 74 Darstellung der Sättigungsflächen (a), der stabilen Phasen im log. Aktivitätsdiagramm (b)

Für die jeweiligen Saumabfolgen kann nun ein chemischer Potentialgradient bzw. Aktivitätsgradient auf den Sättigungsflächen des Polyeders dargestellt werden; sein Verlauf wird durch die Teilgleichgewichtsreaktionen an den monomineralischen Saumgrenzen bestimmt. In Abb. 75 ist der Verlauf des Gradienten im Fall des Mikrotexturtypes Qz/Tc/Cc/Do eingezeichnet; der Aktivitätsgradient von Ca^{2+} fällt vom Dolomit über Calcit, Talk zum Quarz ab. Diese Reaktionssaumabfolge stellt ein einzelnes "Mikrosystem" dar. Die in Lösung gehenden Komponenten SiO_2 , MgO und CaO werden innerhalb des Systems - dem Massenerhaltungssatz entsprechend - zur Bildung der Produktphasen verbraucht. Zugleich wird während der Reaktion CO_2 frei-

gesetzt und H_2O der fluiden Phase entzogen. In einem geschlossenen System würde bereits bei geringem Reaktionsumsatz ein Gleichgewichtszustand erreicht, und der Materiefluß würde verschwinden, (siehe S.96). Allein ein Austausch der fluiden Phase (H_2O und CO_2) mit der Umgebung kann einen kontinuierlichen Stofftransport im System gewährleisten. Das chemische Potential von H_2O als "perfectly mobile component" wird von der Umgebung kontrolliert, sodaß sich das Xco_2 der fluiden Phase während des Reaktionsablaufs nicht ändert, oder anders gesagt, die Zusammensetzung wird gepuffert (Thompson, 1970). Das offene System hat einen stationären Zustand erreicht, wenn der Konzentrationsgradient der gelösten Komponenten in der fluiden Phase im zeitlichen Verlauf und in der Raumkoordinate konstant wird, und somit die Entropieproduktion im System einen minimal Wert erreicht (siehe S.97).

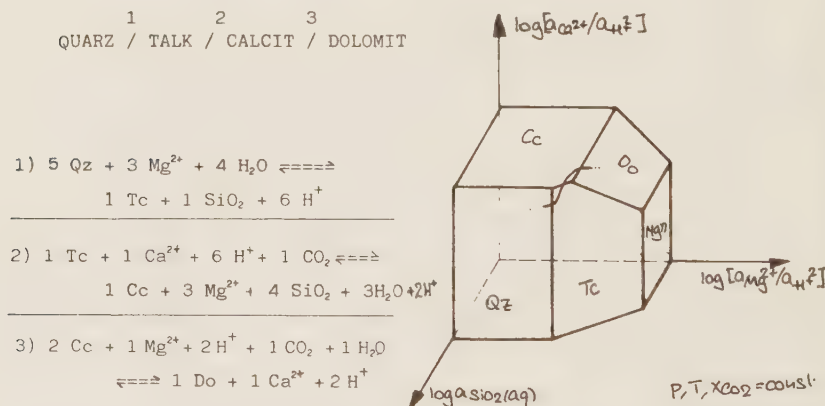


Abb.75 Aktivitätsgradient auf der Oberfläche des Sättigungspolyeders für die Saumabfolge Quarz/Talk/Calcit/Dolomit

Bei den anderen Saumabfolgen wie z.B. Qz/Cc/Tc/Do müßte - gleiche Rahmenbedingungen vorausgesetzt - für die Ausfällung von Calcit an Stelle von Quarz eine Diffusion von Ca^{2+} entgegen dem Potentialgradienten angenommen werden, (siehe Abb.76).

Wird jedoch bei den Randbedingungen ein Parameter geändert, wie Zusammensetzung der Gasphase bezüglich des CO_2 -Gehaltes, so hat dies zugleich eine Änderung der Aktivität der an der Reaktion beteiligten Phasen zur Folge und somit auch eine Änderung der Sättigungsbedingungen der gelösten Komponenten in der fluiden Phase.

Gerade bei niedrigen Temperaturen (400°C) verhalten sich die Fugazitäten von CO_2 und H_2O anomal, wie in Abb.77 zu

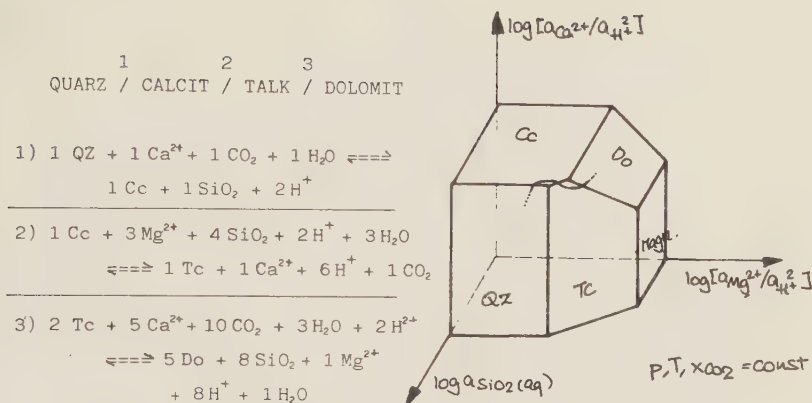


Abb.76 Verlauf des Gradienten im Falle des Mikrotextrurtypes Quarz/ Calcit/ Talk/ Dolomit und die jeweiligen Teilgleichgewichtsreaktionen

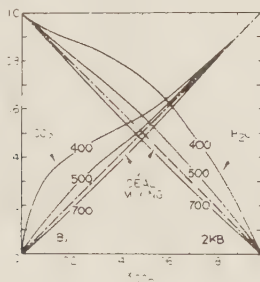


Abb.77 Fugazitätenkoeffizienten von CO_2 (durchgezogene Linie) und H_2O (gestrichelt) als Funktion der Temperatur ($^{\circ}\text{C}$) und X_{CO_2}
 $p = 2 \text{ kb}$; berechnet von FLOWERS (1979)

sehen ist. Die Projektion der Sättigungsflächen auf die $\log(a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^{+2}})/\log(a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{H}^{+2}})$ -Ebene bei unterschiedlichem X_{CO_2} (0.01-0.99) in der fluiden Phase zeigt Abb.78; (nach BOWERS, JACKSON & HELGESON, 1984). Wie aus dem Diagramm zu entnehmen ist, werden - unter Annahme einer wässrigen Lösung - die Sättigungsflächen der Karbonate mit steigendem X_{CO_2} zu niedrigeren Aktivitätswerten verschoben; bei weiterem Anstieg ($X_{\text{CO}_2} > 0.6$) nehmen sie jedoch wieder höhere Werte an. Die Grenzfläche von Quarz zu Talk hingegen wird mit zunehmendem X_{CO_2} kontinuierlich zu höheren Mg^{2+} -Aktivitäten hin verschoben.

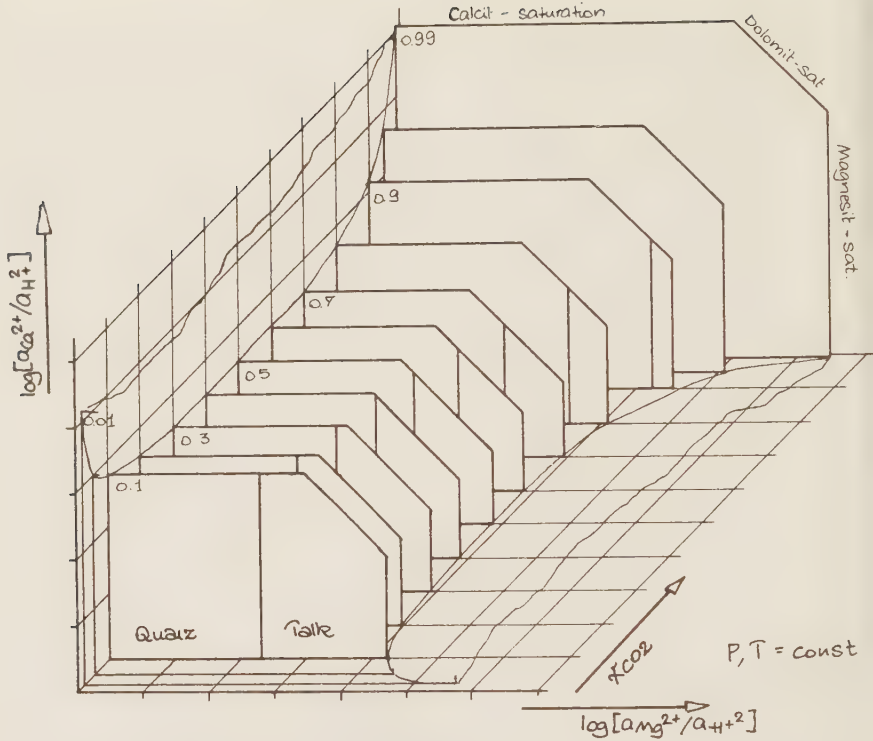


Abb.78 Projektion der Sättigungsflächen auf die $\log(a_{Ca^{2+}}/a_{H^+})/\log(a_{Mg^{2+}}/a_{H^+})$ - Ebene in Abhängigkeit von X_{CO_2} (nach BOWERS, JACKSON & HELGESON 1984)

Die Darstellung im Polyeder bei Zunahme von X_{CO_2} (Abb.79) zeigt, daß sich die Sättigungsflächen der stabilen Phasen dadurch dergestalt ändern, daß die Lösung hinsichtlich Calcit übersättigt, hinsichtlich Talk jedoch untersättigt ist, und daher nur Calcit ausgefällt wird. Damit läßt sich die Saumabfolge

II) $Qz / Cc / Tc / Cc / Do$

durch lokale Zunahme von X_{CO_2} in der Umgebung während des Reaktionsablaufs erklären.

Die Saumabfolgen III) $\langle Qz \rangle / Cc / Tc / Cc / Tc / Do$
und IV) $\langle Qz \rangle / Cc / Tc / Do$

sind ausschließlich in kontaktnäheren Proben zu beobachten; es ist mit entsprechend höheren Temperaturen im Vergleich zu den isogradennahen Proben zu rechnen. Betrachtet

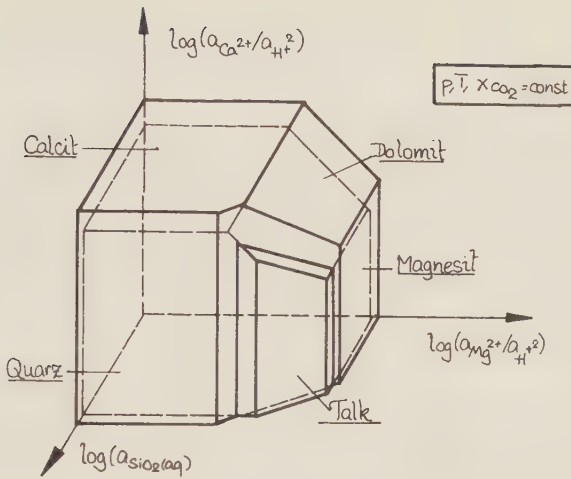


Abb.79 Sättigungspolyeder mit der veränderten Situation durch Zunahme an X_{CO_2}

man die Lage der Sättigungsflächen der an der Reaktion beteiligten Phasen bei einem positiven ΔT , ($P, X_{\text{CO}_2} = \text{const.}$), so verschieben sich nicht nur die Karbonatsättigungsflächen zu niedrigeren Aktivitäten, es verschiebt sich auch die Grenzfläche zwischen Quarz und Talk (Abb.80). Folglich ist die fluide Phase in der Dolomitzone hinsichtlich Talk übersättigt, welcher als äußerster Saum zu Dolomit ausgefällt wird.

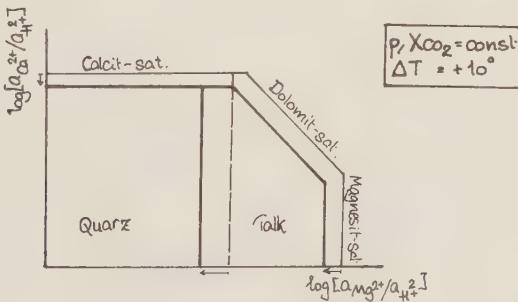


Abb.80 Abhängigkeit der Sättigungsflächen von Temperatur

Die Mikrotexturen mit der Saumabfolge III müssen eine kontinuierliche Entwicklung durchlaufen haben: zunächst X_{CO_2} -Änderung in der Umgebung und anschließende Temperaturerhöhung; bei jenen mit der Saumabfolge IV müssen diese Änderungen in der Umgebung gleich zu Reaktionsbeginn wirksam gewesen sein.

Änderungen in der Umgebung, sei es eine Verschiebung in der Zusammensetzung der fluiden Phase zu höheren X_{CO_2} -Werten oder eine Temperaturerhöhung, sind Störungen, die das System aus seinem stationären Zustand entfernen, worauf es jedoch mit einem vorhersagbaren Verhalten reagiert: Es "vergißt" seine Anfangsbedingungen und sucht alsbald einen mit den Randbedingungen verträglichen stationären Zustand zu erreichen, (siehe S.98). Die feinschuppigen Talke, die einen dichten monomineralischen "Filz" bilden, dürften für eine stark übersättigte Lösung sprechen, aus der sie ausgefällt wurden.

Der am Beispiel der Talk - Calcit Reaktion dargelegte Rückschluß auf die herrschenden Konzentrationsbedingungen mit Hilfe der Potential- und Gleichgewichtsbetrachtungen gilt grundsätzlich auch für die weiteren hier untersuchten Dekarbonatisierungsreaktionen.

3.6.1.2. Talk - Calcit Reaktion auf ISLE OF SKYE

Die Kieselschwämme im grobkörnigen Dolomit zeigen ebenfalls Reaktionssäume. Im Gegensatz zu Monzoni sind hier bimineralische Talk-Calcit Säume häufig, wodurch der "Pfad" auf der Oberfläche des Sättigungspolyeders durch die Grenzlinie von Talk zu Calcit festgelegt wird, (Abb.81).

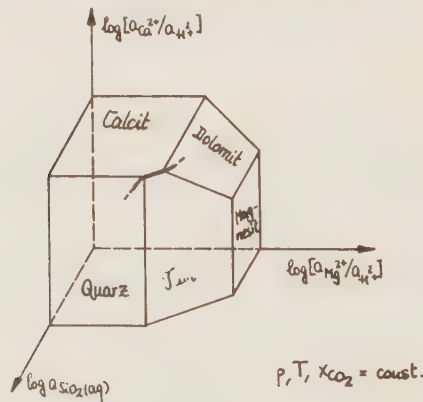


Abb.81 Aktivitätsgradient auf der Oberfläche des Sättigungspolyeders durch die Grenzlinie von Talk zu Calcit festgelegt

Manche Proben zeigen die Wirkung der Volumenzunahme der fluiden Phase als Folge der Dekarbonatisierungs- und Dehydratationsreaktion auf die Textur. Schon geringfügige Überschreitung des p_f gegenüber dem Gesamtgesteindruck kann zur Bruchbildung führen (Kap.3.3.2., S.86). Wie Abb.82 zeigt, suchte sich die fluide Phase einen Weg zu schaffen, um den Druckunterschied auszugleichen. Auswüchse an den etwa 5 cm großen Kieselchwämmen zeigen, daß hier offensichtlich gelöstes Material über größere Strecken transportiert und eine bestimmte Phase bei Erreichen ihres Sättigungsgrades an dem jeweiligen Ort ausgefällt wurde. Mit Hilfe einer schematischen Darstellung (Abb.83) soll eine mögliche Entwicklung der Reaktionsbedingungen erklärt werden, (vgl. hierzu Abb.68, S.91).

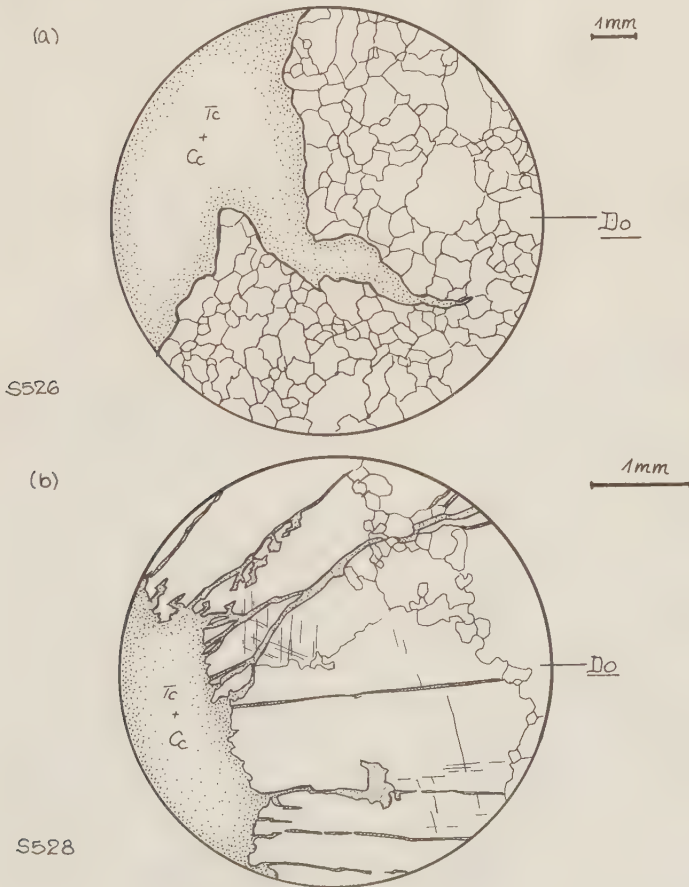
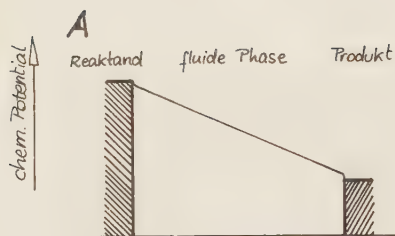
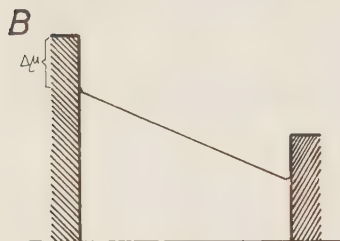


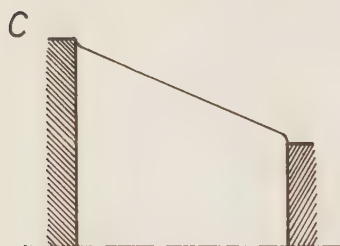
Abb.82 Auswüchse von Talk und Calcit (a) und Bruchbildung (b) an den Kieselchwämmen



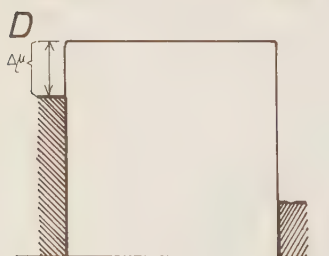
- A) "Startsituation":
Transport-kontrollierter
Reaktionsmechanismus



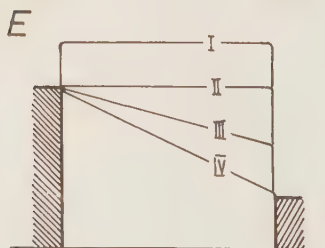
- B) Druck - Erhöhung durch Freisetzen von fluider Phase während des Reaktionsablaufs; Aufnahmefähigkeit der fluiden Phase wird dadurch erhöht, d.h. es entsteht ein Potentialunterschied am Interface, (vgl. S.70 u. 87)



- C) hält das Gestein dem Druck stand, kann das System durch entsprechende Lösungsvorgänge die Störung ausgleichen und erreicht wieder einen stationären Zustand



- D) übersteigt jedoch der hydrostatische den lithostatischen Druck, so entstehen Brüche, (S.86). Die plötzliche Druckentlastung bewirkt, daß die fluide Phase nunmehr übersättigt ist, (S.87), da hierbei das chem. Potential der Komponenten in der festen Phase stark herabgesetzt wurde. Außerdem wird gleichzeitig die Transportgeschwindigkeit aufgrund der sprunghaft ansteigenden Permeabilität drastisch erhöht (S.86). (D zeigt die Potentialverhältnisse im Augenblick der Bruchbildung).



- E) Die starke Übersättigung führt durch die Ausfällung sehr vieler Keime schnell zu einem Zustand, der in etwa II entspricht. Der Bruch wächst wieder, wodurch die Permeabilität des Transportweges sinkt. Das System strebt über die als Momentaufnahme dargestellten Stufe III kontinuierlich einen stationären Zustand IV zu (vgl. S.87)

Abb.83 Schematische Darstellung einer möglichen Entwicklung der Reaktionsbedingungen bei lokaler Druckerhöhung

3.6.1.3. Talk - Calcit Reaktion in BALLACHULISH

Die Mikrotexturen in den Talk-Calcit führenden Proben aus Ballachulish zeigen ein vollkommen abweichendes Bild. Die ersten Talken wurden zwar im Quarz beobachtet, die Bildung von Reaktionssäumen fehlt jedoch. An zwei verschiedenen Lokalitäten (im Süden und im Osten) konnte die gleiche Tendenz bei den Reaktionsprodukten festgestellt werden: sie keimten hier unabhängig voneinander und zeigen keinen direkten Bezug zu den Reaktanden. Auffällig ist, daß an den Phasengrenzen von Quarz und Dolomit oft keinerlei Reaktionen zu sehen sind, wohl aber finden sich Produktphasen im Dolomitekorn selbst bzw. im Quarz (Abb.84). Diese Beobachtungen weisen auf Ungleichgewichtsbedingungen im System hin.

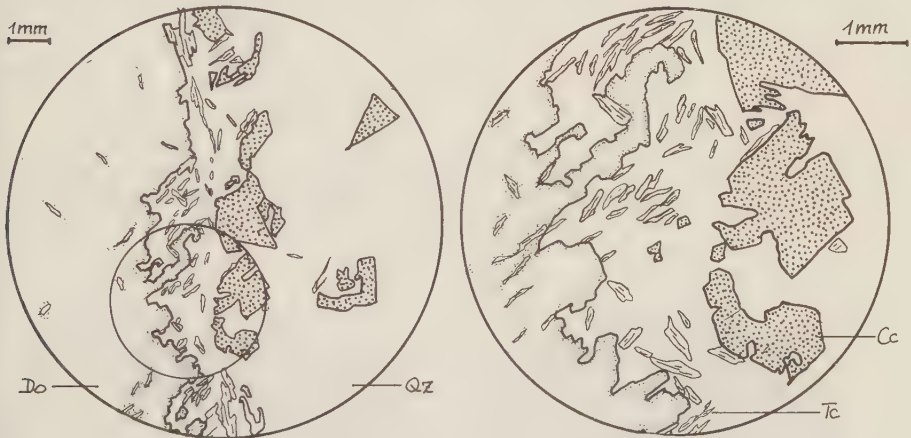


Abb.84 Berührungsparagenese von Dolomit und Quarz neben Talk und Calcit, die unregelmäßig in den Reaktanden verteilt sind
H12115

Beide Reaktanden zeigen Lösungsformen. Wie in Abb.85 zu sehen ist, ersetzen die Produktphasen Talk und Calcit, die durch Lösungsvorgang "freiwerdenden" Räume. Aus der Verteilung der Produktphasen im Gestein ist ein Rückschluß auf räumliche Konzentrationsbedingungen der gelösten Komponenten in der fluiden Phase während des Reaktionsablaufs möglich, d.h. auch darauf welche Sättigungsbedingungen bei Keimbildung und Wachstum herrschten. Wie in den Abb.84-86 zu sehen ist, wurde in manchen Bereichen der Quarz bzw. der Dolomit nur von Talk ersetzt, während in anderen nur Calcit wuchs und in wiederum anderen Zonen beide die jeweiligen Reaktanden ersetzten. Diesen Beobachtungen entsprechen Vorgänge, die weit weg von Gleichgewicht zu erwarten sind. Die Texturen sind

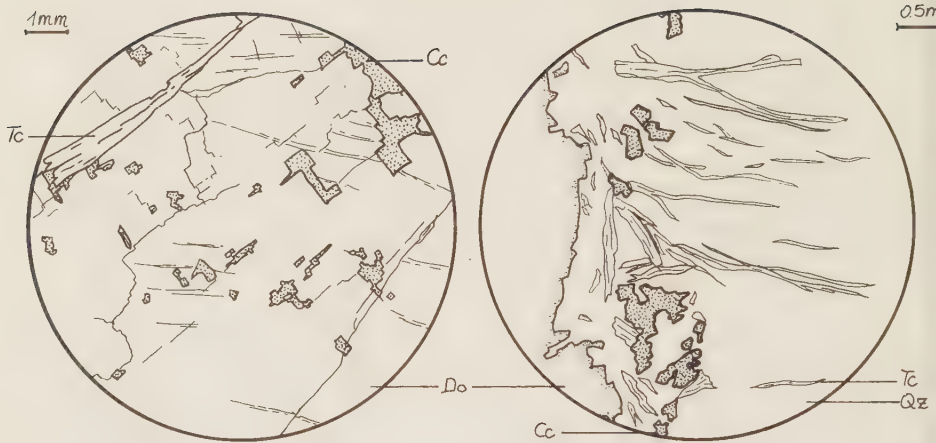


Abb.85 Dolomit und Quarz zeigen Lösungserscheinungen, die "freiwerdenden" Räume werden durch die Produktphasen Talk und Calcit gefüllt.

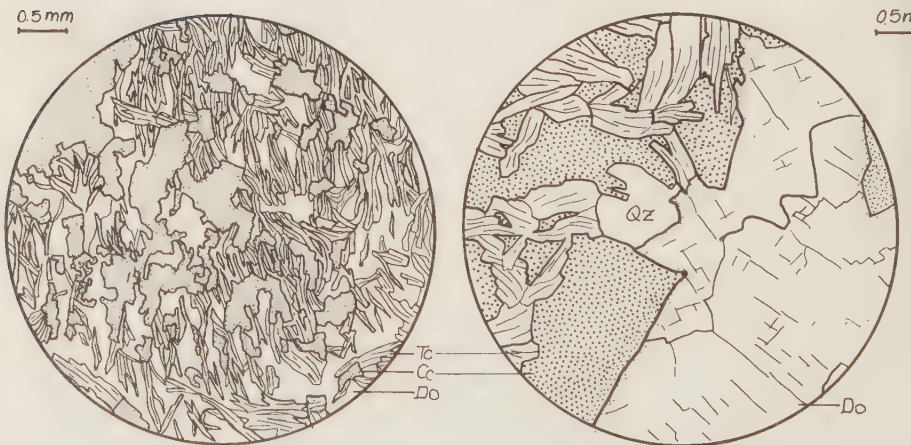
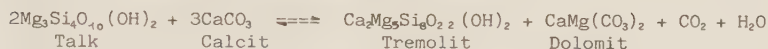


Abb.86 Dolomit wird von Talk und Calcit ersetzt
H 12115

Ergebnisse Interface-kontrollierter Vorgänge: Die Bedingung, die fluide Phase sei stets im Gleichgewicht mit den festen Phasen gilt nicht mehr. Transport ist nicht mehr die langsamste und damit nicht mehr die kontrollierende Reaktionsstufe. Die den Reaktionsverlauf kontrollierenden Vorgänge verlagern sich direkt an das Interface der Reaktanden.

Die verschiedenen Verteilungsmuster von Talk und Calcit zeigen, daß sich in den jeweiligen Teilbereichen des Gesteins unterschiedliche Konzentrationen stabilisiert haben müssen. Während in den Proben aus Monzoni und Skye die Reaktionsumsätze innerhalb von Mikrosystemen erfolgten (siehe S.107f), die in Wechselwirkung mit der Umgebung stationäre Zustände anstreben und erreichen konnten, erstreckten sich hier die Prozesse über größere Bereiche. Die mit Überschreiten der Instabilitätsschwelle initiierte "Selbstorganisation" des Systems legte die Grenzen fest, (vgl. S.101).

3.6.2. Tremolit - Dolomit Reaktion



3.6.2.1. Tremolit - Dolomit Reaktion in MONZONI

Isogradennah ist die Koronatextur verbreitet, demnach sind die Bedingungen für gleichgewichtsnahe Prozesse erfüllt. Die strahlige Anordnung des Tremolits (Abb.49, S.62), bzw. die Ausbildung einzelner Aggregate läßt auf eine, im Vergleich zu der Talkbildung, höhere notwendige Keimbildungsenergie schließen. Daß die strengen Saumanordnungen hier nicht verwirklicht wurden, könnte auch auf die herrschenden Sättigungsbedingungen in der fluiden Phase zurückgeführt werden, (Abb.62, S.79)

In der Zone hingegen sind die Tremolite regellos in der Grundmasse verteilt und zeigen keinen Bezug zu den Reaktanden, (Abb.50, S.63). Die unvollständige Kornform sowie die einverleibten Karbonatkörner im Kern der Tremolite entsprechen den Bedingungen für Wachstum bei größerer Übersättigung (S. 80f). Die Variationsbreite der Kornform in den verschiedenen Proben dürfte auf Schwankungen der Konzentrationshöhe im lokalen Bereich zurückzuführen sein. Proben, in denen die Rekristallisation der Dolomitskörner in der Grundmasse noch nicht fortgeschritten ist, führen noch die Relikte von Reaktionssäumen der Talk-Calcit-Reaktion: allein die Talksäume fehlen, sie wurden von Dolomit ersetzt, (Abb.87 und 51, S.63). Tremolit in der näheren Umgebung, (einige mm), deutet darauf hin, daß gelöste Talkkomponenten abtransportiert wurden.



Abb.87 Reliktischer Talk-Calcit-Saum; ehemaliger Talksaum ist nunmehr von Dolomit ersetzt worden MLlo6-x32

Während bei der Talk-Calcit Reaktion in den drei verschiedenen Lokalitäten jeweils nur ein Reaktionsmechanismustyp verwirklicht wurde, erfolgte hier innerhalb einer Lage und während eines Reaktionsablaufs ein Wechsel vom Transport-kontrollierten zu Interface-kontrollierten Reaktionsmechanismus. "Gleichgewichtsnahen" Bedingungen ermöglichten die Ausbildung einer Koronatextur, die mit zunehmender Entfernung vom Gleichgewicht (Temperaturerhöhung) von einer weiteren Textur abgelöst wurde: die Produktphasen zeigen keinen Bezug zu den Reaktanden und sind regellos in der Grundmasse verteilt. Zusätzliche Aussagen über die Verteilung der Produktphasen sind nicht möglich, da bisher die Produktdolomite von jenen in der Grundmasse nicht unterschieden werden können.

3.6.2.2. Tremolite - Dolomite Reaction auf ISLE OF SKYE

Auch hier sind verschiedene Mikrotexturen für diese Reaktion zu beobachten. Den "gleichgewichtsnahen Bedingungen" entsprechend, ersetzen die Tremolite den Talk in den Reaktionsräumen, während die Calcitsäume zugunsten von Dolomit aufgelöst wurden. Zudem zeigen einige Proben, daß der Tremolit als feinnadeliges Aggregat radialstrahlig den Reaktionsraum verlassen hat und in die Dolomitmatrix hineingewachsen ist, (Abb.88, Abb.89, S.119). Diese bevorzugte Wachstumsrichtung der langgestreckten Tremolite kann die Folge eines gerichteten Lösungstransports bei gegebener

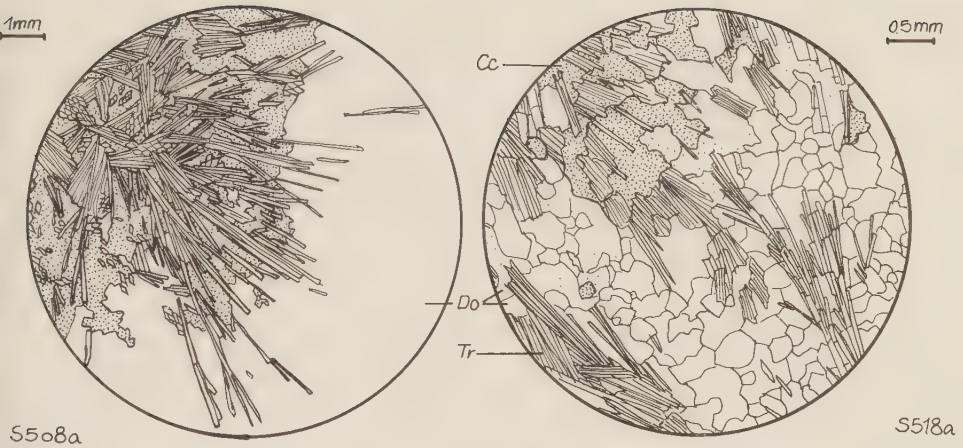


Abb.88 Tremolit ersetzt den Talk in den Reaktionssäumen, während Dolomit den Calcit verdrängt - feinnadelige Tremolite verlassen radialstrahlig den Reaktionssaum und wachsen in die Dolomitmatrix hinein

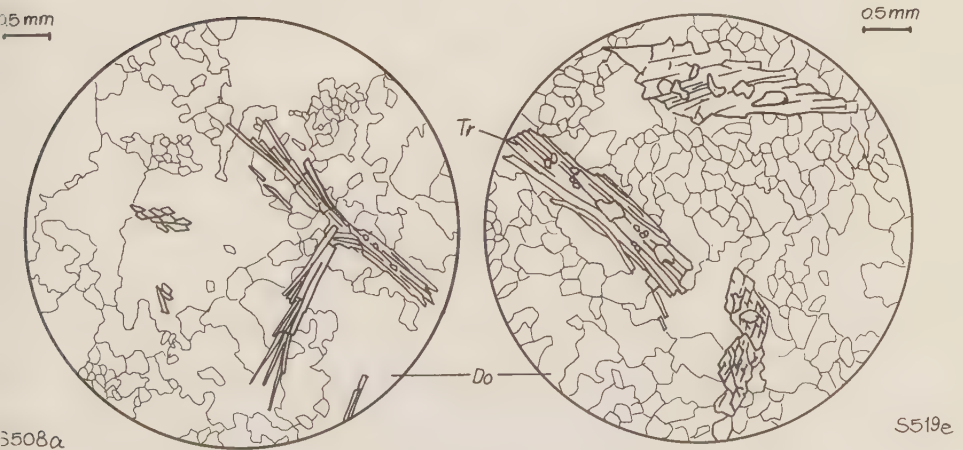
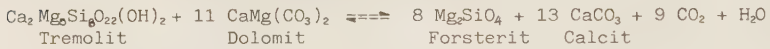


Abb.89 Unregelmäßige Verbreitung von Tremolit in der Dolomitgrundmasse

Strömungsgeschwindigkeit sein (S.81). Als Ursache hierfür ist ein "zu schneller" Reaktionsumsatz anzusehen: die Freisetzung der fluiden Phase bewirkt einen Druckunterschied zwischen dem System und der Umgebung, sodaß ein großräumiger Transport der gelösten Komponenten möglich wurde, (S.84).

Diese Textur ist wohl noch zum "stabilen thermodynamischen Ast" des Systems zu rechnen, (vgl. S.99). Die unregelmäßige Verbreitung von Tremolit in der Dolomitgrundmasse hingegen (Abb.89) entspricht einem Überschreiten der Instabilitätsschwelle und einer Neustrukturierung des Systems weit weg vom Gleichgewicht (vgl. S.104).

3.6.3. Forsterit - Calcit Reaktion



3.6.3.1. Forsterit - Calcit Reaktion in MONZONI

Die in isogradennahen Proben verbreiteten Koronatexturen mit Forsterit im Zentrum umgeben von einem Calcitsaum (Abb.90 und Abb.52, S.65) entsprechen den Annahmen eines Transport-kontrollierten Reaktionsmechanismus. Auch hier wurde die Keimzahl bzw. Kornform der Forsterite von den im System jeweils herrschenden Sättigungsbedingungen bestimmt.

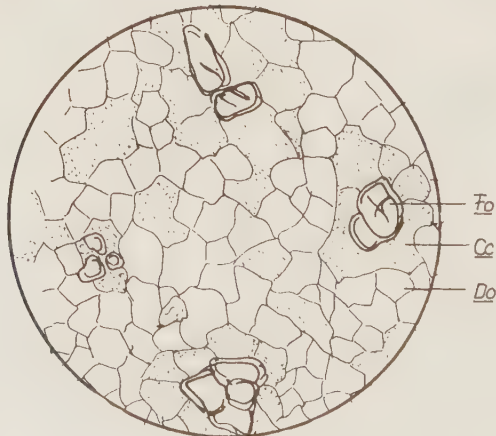


Abb.90 Forsterite mit Calcitsaum M581-1

Die unregelmäßige und voneinander unabhängige Verteilung von Forsterit in Proben aus der Zone (Abb.53, S.65) kann wiederum auf Reaktionsbedingungen weit weg vom Gleichgewicht zurückgeführt werden. Mit zunehmender Nähe zum Intrusiv ist eine weitere Entwicklung, die Ausbildung von Lagentextur im Gestein festzustellen; forsteritreiche Lagen wechseln mit calcitreichen ab, beide sind z.T. fast monomineralisch (Abb.54, S.66).

Die Darstellung von NICOLIS & PRIGOGINE (1977) in Abb.91 kann eine Erklärung für das Erscheinen der verschiedenen Phänomene innerhalb einer Lage sein. In dem Stabilitätsdiagramm sind drei verschiedene Bereiche in Abhängigkeit von der Konzentration einer Komponente B und dem Diffusionskoeffizienten ausgezeichnet: mit der Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit wird die Stabilitätszone (I) des thermodynamischen Astes (→ Coronatextur) von lokalisierten zeitlich unabhängigen Strukturen (II) abgelöst (→ unabhängige Phasenverteilung). In Bereich (III) höherer Konzentrationen der Komponente B, können periodische Verteilungsmuster im zeitlichen Verlauf entstehen (→ Lagentextur).

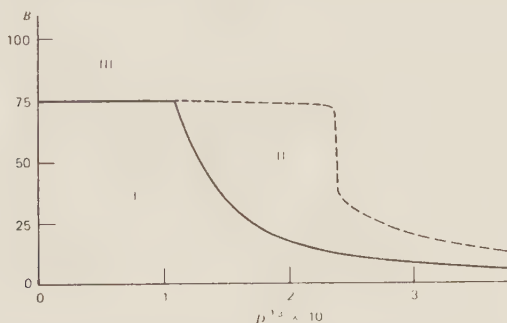


Abb.91 Stabilitätsdiagramm für den Parameter B vs. Diffusionskoeffizient D_2 ; I) Stabilitätsbereich für den thermodynamischen Ast, II) Bereich für Bildung (lokalisierter) Zeit-unabhängiger Dissipationsstrukturen; III) Bereich für Bildung Zeit-periodischer Resultate; NICOLIS & PRIGOGINE, 1977

3.6.3.2. Forsterit - Calcit Reaktion in BALLACHULISH

Die Untersuchung der Mikrotexturen in den Proben aus Ballachulish werden durch verschiedene Erscheinungen erschwert. Abgesehen davon, daß die Minerale in den Gesteinen während der retrograden Metamorphose stark umgewandelt wurden, ist bei der prograden Entwicklung mit mehreren Reaktionen zu rechnen, die zeitgleich ablaufen können, (siehe hierzu Kap.2.1.3.1., S.18f). Das zusätzliche Vorkommen von Diopsid bzw. sein Fehlen in kontaktnahen Dolomitmarmoren läßt erwarten, daß sich u.U. verschiedene Reaktionstexturen über-

lagerten. Aus der Verbreitung der 6-Phasen-Paragenese Tremolit-Diopsid-Forsterit-Calcit-Dolomit ist zu schließen, daß der isobar invariante Punkt erreicht bzw. überschritten wurde. Die Zusammensetzung der fluiden Phase hatte folglich einen hohen Wert von $X_{\text{CO}_2} > 0.6$, was eine Zufuhr wässriger Lösungen aus benachbarten pelitischen und quarzitischen Lagen während des Reaktionsablaufs ausschließt (Kap.2.4.4. S.50 und Kap.2.5., S.56ff).

Wie bereits in Kap.2.1.3.1., S.21 aufgeführt, sind insbesondere in den kontaktferneren Forsterit-führenden Proben Reaktionsbänder mit monomineralischen Calcit- und Forsteritlagen typisch. Ebenso fallen die feinen Calcitadern in der Dolomitgrundmasse auf, (siehe Abb.16 und 17, S.22). Die Bildung der Bänder und Adern ist sicherlich auf eine zu schnelle Freisetzung der fluiden Phase während des Reaktionsverlaufs zurückzuführen. Durch die Bruchbildung erhöhte sich die Permeabilität im Gestein, wodurch der entstandene Überdruck ($p_f > p_{\text{t.o.t.m.}}$) abgebaut werden konnte, (Kap.3.3.2., S.86). Die faserigen Calcite zeigen nicht nur daß im Gestein über längere Zeit ein Druckgefälle herrschte, sondern auch, daß die Lösung stark übersättigt war, sodaß keine Selektion der Keime stattfinden konnte, (Kap.3.3.2., S.87, siehe auch Abb.83, S.114).

Neben der Koronatextur ist in den Karbonaten eine Reihe weiterer Texturen verwirklicht. Wie bei den Proben aus Monzoni bereits beschrieben, ist auch hier die voneinander unabhängige Verteilung der Produktphasen verbreitet. In den kontaktnahen Proben fallen die Auflösungserscheinungen der Dolomite und in einem Fall des Tremolits auf, (Abb.92; Abb.20, S.24). Der Tremolit besteht aus vielen feinen Nadeln, die als Relikte eines fortgeschrittenen Auflösungsstadiums angesehen werden können. Die Lösungsstrukturen des



Abb.92 Auflösungserscheinungen an Tremolit; Calcit enthält Reste des in Lösung gehenden Dolomits, B312

Tremolit zeigen gewisse Ähnlichkeit mit experimentell erzielten Strukturen bei der gleichen Reaktion (HEINRICH, METZ & BAYH, 1986).

Die Auflösungserscheinungen der beiden Reaktanden entsprechen den Bedingungen eines Interface-kontrollierten Reaktionsmechanismus, (siehe Abb.68, S.91, Typ IIb). Die Bildung von Ausbuchtungen bei den Forsteriten (und Diopsiden in Kentallen) und das Einschließen von Karbonaten weisen auf eine starke Übersättigung der fluiden Phase während des Wachstums hin, (Kap.3.3.1.2.2, S.80, siehe Abb.93 und Abb.21, S.24).



Abb.93 Forsterite mit Ausbuchtungen und Karbonateinschlüssen, B126a

In den drei verschiedenen Karbonatlagen der Ballachulish-Kontaktaureole fällt eine weitere Reaktionstextur auf, die mit der in der Metallurgie beschriebenen Duplex-Textur vergleichbar ist. Fleckenartig breitet sich in der Dolomitmatrix Calcit aus, in dessen "Grundmasse" viele kleine Forsterite unregelmäßig verteilt sind. Die relative Größe der Forsterite ist ebenso wie die ihrer Kornform von Probe zu Probe verschieden, (Abb.94 und Abb.18, 19, S.23). Diese "Duplex-Texturen" können als ein Übergang des stabilen stationären Zustandes auf dem thermodynamischen Ast zu den lokalisierten zeitlich unabhängigen Strukturen angesehen werden, (siehe hierzu Stabilitätsdiagramm, Abb.91, S.121). Eine besondere Erscheinung ist die Ausbildung eines monomineralischen Calcitsaumes zur Dolomitgrundmasse hin, während zum Zentrum hin viele kleine Forsterite einen Ring bilden, wie in Abb.95 zu sehen ist, (siehe auch Abb.28a, b, S.31).

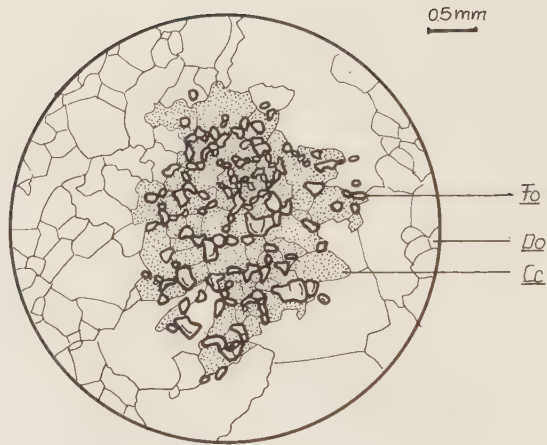


Abb.94 Calcitnest in der Dolomitgrundmasse mit vielen kleinen, unregelmäßig verteilten Forsteriten - 'Duplex-Textur' B435b

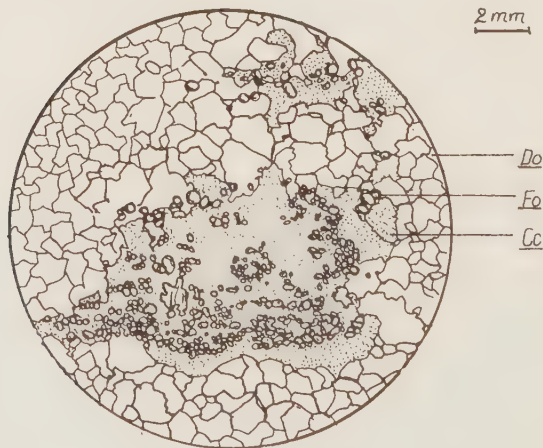


Abb.95 Die 'Duplex-Textur' zeigt einen (unvollständigen) monomineralischen Calcitsaum zur Dolomitgrundmasse. Zum Zentrum hin bilden die vielen kleinen Forsterite einen Ring B302

Grafiken, die durch Computersimulationen erstellt wurden, können hierfür ein Erklärungsmodell bieten, (Abb.96 a,b). Die Konzentrationen des kritischen Zwischenproduktes X ist gegen Raumeinheit aufgetragen. Die langwellige Oszillation der Konzentration des Zwischenproduktes im Randbereich im Vergleich zu der kurzwelligen im Zentrum führt zu der vermeindlichen Annahme einer schwingungsfreien Grenzzone.

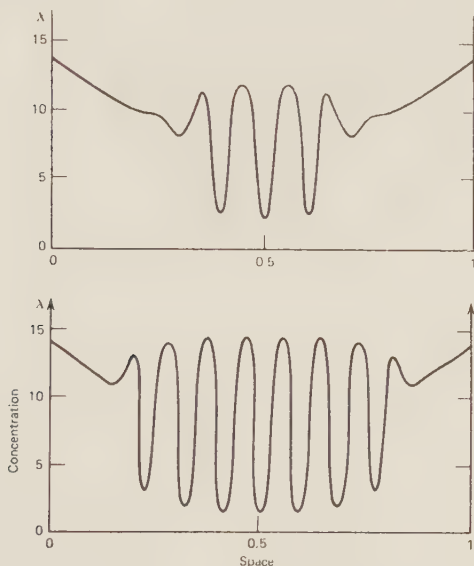


Abb.96 Lokalisierte Dissipationstexturen

$$D = 0.1972, D = 1.052 \times 10^3, D_2 = 5.26 \times 10^3, l=1, \bar{X}=\bar{A}=14,$$

$$a) B = 24, \bar{Y} = B/\bar{A} = 1.71$$

$$b) B = 30, \bar{Y} = B/\bar{A} = 2.14$$

NICOLIS & PRIGOGINE 1977

Die Größe der lokalisierten Dissipationstexturen ist variabel (Abb.97); in einigen Proben aus Kentallen (NW-Kontakt) erweitern sie sich geradezu zu einer Lagenbauweise von Forsterit-reichen Lagen, die nunmehr mit Calcit-Brucit-Lagen abwechseln, wie die Darstellung eines Gesteinschnittes (Abb.98) zeigt. Nach Nicolis & Prigogine kann die Diffusion innerhalb eines Gesamtsystems zu einer Koppelung der lokalen Oszillationen führen, sodaß sich scharfe Phasenbeziehungen einstellen können, die nach jeder Periode vollkommen reproduzierbar sind. Es entstehen stabile raumabhängige Muster.

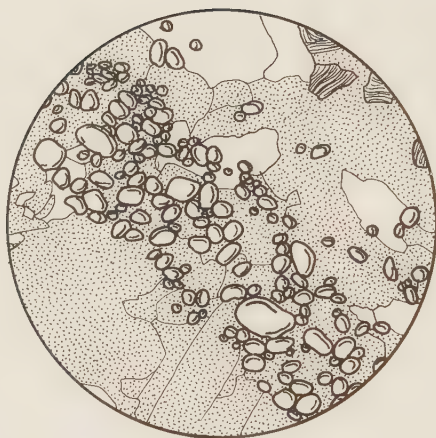


Abb.97 Forsterit - reiches Band
B317

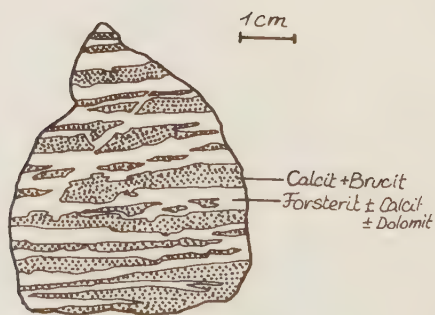


Abb.98 Gesteinsschnitt: Lagenbauweise Forsterit - reicher
Lagen mit Calcit - Brucit - Lagen
B219

3.7. Diskussion

Die Untersuchung der Mikrotexturen drei verschiedener Dekarbonatisierungsreaktionen in den Proben dreier Kontaktau-reolen zeigte, daß die Talk-Calcit-Reaktion eine Sonderstellung einnimmt: es ist auffällig, daß für diese Reaktion in Monzoni nur die Koronatextur verwirklicht wurde, während die Proben aus Ballachulish ausschließlich Texturen zeigen, die auf gleichgewichtsferne Bedingungen schließen lassen. In Monzoni waren die Sedimentlagen vor der Intrusion nicht aufgeheizt. Der Temperaturgradient war innerhalb der Talk-Calcit-Zone so flach, sodaß die "Instabilitätsschwelle" nicht überschritten und daher gleichgewichtsnahe Bedingungen beibehalten wurden. Die verschiedenen Saumabfolgen können auf den Einfluß veränderter Randbedingungen auf die Mikrosysteme zurückgeführt werden; die Systeme konnten jedoch während des gesamten Reaktionsablaufs den stationären Zustand wieder stabilisieren.

In Ballachulish hingegen wurden die Metasedimente bereits durch die Regionalmetamorphose überprägt; durch die Gesteinsauflast zum Zeitpunkt der Intrusion betrug die Temperatur des Nebengesteins mindestens 250°C. Es ist daher anzunehmen, daß hier die Aufheizung des Nebengesteins so "schnell" erfolgte, daß im Fall der Talk-Calcit-Reaktion die "Stabilitätsschwelle" überschritten wurde und sich gleichgewichtsferne Bedingungen einstellten.

Weiterhin zeigen die Mikrotexturen in Monzoni, daß mit zunehmender Kontaktnähe neben der Koronatextur die Variationsbreite verschiedener Typen zunimmt: während bei der Tremolit-Dolomit-Reaktion ein Texturtyp mit unregelmäßiger Verteilung der Amphibole in der Grundmasse vorherrscht, ist bei der Forsterit-Calcit-Reaktion zunächst die unabhängige Verbreitung der Produktphasen und mit zunehmender Kontaktnähe die Tendenz zu Lagenbau festzustellen.

Im Vergleich zu diesen Texturen fallen bei jenen in Ballachulish eine Reihe weiterer Verteilungsmuster der Produktphasen auf, wie in den vielen verschiedenen Abbildungen zu dieser Reaktion gezeigt wird. Es kann daher angenommen werden, daß neben der Temperatur möglicherweise auch die Höhe des lithostatischen Druckes diese Fülle verschiedener Reaktionstexturen ermöglichte.

Stark vereinfachend gilt für die Verteilung typischer Reaktionstexturen in Abhängigkeit von der Kontaktentfernung folgende Systematik: Die Dekarbonatisierungsreaktionen setzten mit der Ausbildung von Koronatexturen ein. Mit zunehmender Nähe zum Intrusiv sind die Keimorte der Produktphasen unabhängig voneinander und zeigen keinen Bezug zum Reaktanden. Hieraus ist zu folgern, daß verschiedene Reaktionsmechanismen typen zu erwarten sind, (Kap.3.2., S.58ff). Eine eingehende Diskussion der Prozesse, die unmittelbar am Interface (Grenzfläche) der festen Phasen ablaufen und der Transportvorgänge in der fluiden Phase zeigt, daß Häufigkeit der Produktphasen, deren Kornform und -größe lediglich über den Grad der Sättigung an den jeweiligen Reaktionsorten Auskunft geben können, (Kap.3.3., S.69ff). Der

Kristallisationsvorgang ist ein Prozess, der für sich betrachtet keine Auskunft über die den Sättigungsgrad bewirkenden Vorgänge geben kann. Diese können aus den Verteilungsmustern der Produktphasen und, falls noch vorhanden, der Reaktanden abgeleitet werden. Abgesehen vom Einfluß der Milieufaktoren sind hierfür maßgebend zwei verschiedene Reaktionsstufen, Lösung der Reaktanden und Transport der gelösten Komponenten, bestimmend, (Kap.3.4., S.88ff). Die Gesamtgeschwindigkeit des seriellen Vorgangs wird von der langsamsten Reaktionsstufe kontrolliert, sodaß für die Ausbildung der Reaktionstexturen diese Stufe entscheidend ist (S.90ff). Somit sind zwei verschiedene Reaktionsmechanismen möglich:

- a) Transport - kontrolliert
- b) Interface - kontrolliert

Die Beobachtung, daß eine Reaktion zur Ausbildung typenmäßig verschiedener Reaktionstexturen führen kann und die Feststellung, daß hierfür die genannten 2 Reaktionsmechanismen möglich sind, führt zur Frage nach den Gleichgewichtsbedingungen, unter denen der jeweilige Reaktionsmechanismus wirksam wird.

Bei Reaktionen, die nahe am Gleichgewicht ablaufen, (d.h. geringe Überschreitung der Gleichgewichtstemperatur), ist daher der chemische Potentialunterschied am Interface zwischen den Komponenten der Reaktanden und der gelösten Komponenten in der fluiden Phase minimal. Somit befindet sich der Hauptanteil des chem. Potentialgradienten - hier gleich Konzentrationsgradient - innerhalb der fluiden Phase, (Kap.3.5., S.102f). Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Transportgeschwindigkeit kleiner als die Lösungsgeschwindigkeit ist. Bei Reaktionen unter gleichgewichtsnahen Bedingungen muß demnach der Transport-kontrollierte Reaktionsmechanismus wirksam sein. Für die Anwendung bedeutet dies, daß die Produktphasen entlang des Gradienten jeweils an dem Ort keimen und wachsen, an dem die Sättigungsbedingungen in der fluiden Phase es zulassen. Es entsteht eine Abfolge von Mineralsäumen, die die reagierenden Phasen von einander trennen.

Die Texturen zeigen, daß größere Stoffumsätze möglich sein mußten: diese Forderung kann ein geschlossenes System bei Dekarbonatisierungsreaktionen nicht erfüllen, da bereits geringe Reaktionsumsätze genügen, damit diese Systeme einen Gleichgewichtszustand erreichen, (Kap.3.5.2., S.96 und Kap.3.5.4., S.103). Im offenen System hingegen wird der chemische Potentialgradient allein vom externen Reservoir kontrolliert. Der Austausch der "perfectly mobile components" CO_2 und H_2O zwischen dem Mikrosystem und dem externen Reservoir puffert die Zusammensetzung der Mineralparagenese und bewirkt somit, daß der Transportfluß sowohl zeitlich wie räumlich einen konstanten Wert erhält und in einem stationären Zustand verharrt. Bei konstanten Randbedingungen ist daher nur eine bestimmte Saumabfolge möglich. Der Reaktionsvorgang kommt erst zum Stillstand, wenn einer der Reaktanden verbraucht ist. Änderungen der

Randbedingungen hingegen, wie Verschiebungen in der Zusammensetzung der fluiden Phase hinsichtlich der "perfectly mobile components", Temperatur- oder auch Druckerhöhung, bewirken eine Änderung der Aktivität der gelösten Komponenten im System, wodurch ein Sequenzwechsel in der Saumabfolge verursacht werden kann. Die systematische Änderung der Reaktionssäume bei der Talk-Calcit Reaktion (Monzoni) läßt sich durch eine entsprechende Entwicklung in der Umgebung der Mikrosysteme erklären. Je nach Transportgeschwindigkeit (und auch Reaktionsdauer) entwickeln sich Produktsäume mit unterschiedlicher räumlicher Ausdehnung: Transport in stationären Lösungen (Diffusionsmetasomatose) ist weniger effektiv als in zirkulierenden Lösungen (Infiltrationsmetasomatose), in denen die Reaktionszonen mehrere Meter betragen können (Skarnbildung), (S.93f).

Bei Reaktionen weit weg vom Gleichgewicht, (hohe Überschreitung der Gleichgewichtstemperatur), ist die Reaktionsaffinität sehr groß. Ihrem Hauptanteil entspricht ein unmittelbar am Interface eines in Lösung gehenden Reaktanden liegender chem. Potentialgradient, (Kap.3.5.4., S.104). Dieser Zustand kann sich einstellen, wenn in einem System die Transportgeschwindigkeiten größer als die Lösungsgeschwindigkeiten sind. Bei Reaktionen unter gleichgewichtsfernen Bedingungen muß demnach der Interface-kontrollierte Reaktionsmechanismus wirksam sein.

Stationäre Zustände im thermodynamischen Sinn können sich nicht einstellen. Systeme, die eine katalytische Stufe im Reaktionsablauf enthalten, folgen den Gesetzmäßigkeiten der nichtlinearen Thermodynamik: in diesem Fall kann schon durch relativ geringe Schwankungen in den Randbedingungen oder im System selbst die Instabilitätsschwelle überschritten werden. Je nach Vorgeschichte des Systems und der Art der eintretenden Schwankungen/Störungen sind viele verschiedene Zustände möglich, (Bifurkationstheorie, Kap.3.5.3., S.98ff), die das System annehmen kann.

Die untersuchten Proben zeigen durch viele Flüssigkeitseinschlüsse in den (nichtdeformierten) Karbonaten, daß während des Reaktionsablaufs genügend fluide Phase, (insbesondere H_2O), zur Verfügung stand bzw. freigesetzt wurde. Somit ist die Grundvoraussetzung, das Vorliegen eines Katalysators, erfüllt, sodaß unterschiedlichste Dissipationstexturen entstehen konnten. Da in den verschiedenen Kontaktaureolen für die gleiche Reaktion vergleichbare Texturen festzustellen sind, ist zu erwarten, daß es sich nicht um zufällige Erscheinungen handelt, sondern daß diese auf ähnliche Reaktionsbedingungen in den untersuchten Gebieten zurückgeführt werden können. Ob nun interne Schwankungen, wie z.B. Konzentrationsschwankungen oder externen Störungen, wie Tektonik, eine Änderung verursachten, sie reichten aus, um jeweils neue Dissipationstexturen entstehen zu lassen, (Kap.3.5.4., S.104).

Bei den untersuchten Dekarbonatisierungsreaktionen ist mit folgenden Änderungen in den Systemen bzw. in der Umgebung

zu rechnen:

- a) Steigen des CO_2 -Gehaltes in der Gasphase
- b) Zunahme der Temperatur
- c) Freisetzen eines beachtlichen Volumens an fluider Phase

Grundsätzlich müßte ein Wechsel des Reaktionsmechanismus in beiden Richtungen möglich sein.

- a) Steigt der CO_2 -Gehalt (isotherm, isobar), so wird die Löslichkeit der Komponenten herabgesetzt, (S.73). Dies bewirkt am Interface des Reaktanden eine Sättigung der Lösung und damit ein lokales Gleichgewicht. Sofern nun die Lösungsgeschwindigkeit schneller als die Transportgeschwindigkeit ist, findet ein Wechsel des Reaktionsmechanismus zum Transport-kontrollierten statt.
- b) Ein sprunghafter Temperaturanstieg bewirkt einerseits, daß die Löslichkeit der Komponenten in der fluiden Phase zunimmt, (S.72), wodurch diese gegenüber den Reaktanden untersättigt ist; andererseits steigt zugleich die Mobilität gelöster Ionen/Komplexe (S.84) mit einer höheren Transportgeschwindigkeit als Folge. Eine entsprechend massive Störung vorausgesetzt ($\Delta T/\Delta t$), ist ein Wechsel zum Interface-kontrollierten Reaktionsmechanismus zu erwarten.
- c) Das Freisetzen erheblicher Mengen fluider Phase kann unter bestimmten Umständen zu einer lokalen Druckerhöhung führen. Wie bei der Temperaturerhöhung steigt die Löslichkeit der Komponenten, (S.87), wodurch die Lösung zum Reaktanden hin zunächst als untersättigt zu betrachten ist. Plötzliche Druckentlastung durch Bruchbildung führt jedoch zu einer starken Übersättigung der Lösung, (S.87), wodurch ein Ausfällen zahlreicher Produktkeime in der Kluft bewirkt wird, das das System wieder in den stationären Zustand zurückführt, (S.113). Die Reaktionen laufen nach wie vor unter gleichgewichtsnahen Bedingungen ab.
- d) Über den Einfluß des lithostatischen Druckes kann noch keine umfassende Aussage gemacht werden. Eine durch höheren Druck verursachte höhere Löslichkeit der Komponenten (S.87) würde den Interface-kontrollierten, die herabgesetzte Permeabilität im Gestein (S.83) den Transport-kontrollierten Reaktionsmechanismus begünstigen. Aufgrund der unterschiedlichen Beobachtungen in Monzoni und Ballachulish ist anzunehmen, daß der lithostatische Druck unter gleichgewichtsfernen Bedingungen zu einer größeren Vielfalt der Texturen beiträgt.

Die Entstehung von Reaktionsskäumen war stets von großem Interesse. In einer Reihe von Publikationen wurde die phänomenologische Betrachtungsweise irreversibler Prozesse nahe am Gleichgewicht diskutiert (KORZHINSKII, 1959, 1970; J.B. THOMPSON, 1959, 1970; HELGESON, 1968, 1971; HELGESON et al., 1970; FISHER, 1973, 1977; FISHER & ELLIOTT, 1974; BURT, 1974; BRADY, 1975, 1977; FRANZ & MAO, 1976; WEARE, STEPHENS & EUGSTER, 1976; WALTHER & HELGESON, 1980; LICHTNER, 1985). Diese theoretischen Grundlagen wurden bei

Untersuchungen verschiedener natürlicher Reaktionssäume, die sowohl innerhalb einer Lage als auch zwischen zwei inkompatiblen Gesteinslagen vorkommen, angewandt (VIDALE, 1969; EUGSTER, 1970; FISHER, 1970; HEWITT, 1973; VIDALE & HEWITT, 1973; A.B. THOMPSON, 1975; JOESTEN, 1977; SANFORD, 1980; NISHIYAMA, 1983; SWAPP, 1986; FLOWERS & HELGESON, 1983; WALTHER, 1983; FRISCH & HELGESON, 1984; VAN MARCKE DE LUMMEN & VERKAEREN, 1986).

Um die verschiedenen Saumabfolgen erklären zu können, führte JOESTEN (1977) das Verhältnis der phänomenologischen Koeffizienten ein. Er sieht die Änderung der relativen Höhe der Diffusionskoeffizienten während des Reaktionsablaufs bei gleichbleibenden Randbedingungen als Ursache für die unterschiedlichen Saumausbildungen. Seine Annahme, der chemische Potentialgradient werde von den Mineralphasen in der Saumabfolge kontrolliert, setzt ein geschlossenes System voraus (siehe auch FISHER & LASAGA, 1981, S.184). Wie die Berechnungen von GREENWOOD (1975) zur Pufferkapazität der Dekarbonatisierungsreaktionen zeigen, genügen bereits geringe Reaktionsumsätze, damit diese Systeme einen Gleichgewichtszustand erreichen. Wie in Kap.3.5.2., S.96 aufgezeigt, kann Joestens Forderung nach einem kontinuierlichen Diffusionvorgang von einem geschlossenen System nicht erfüllt werden (s.o.).

Experimentell erzeugte Mineralsäume sind wenig beschrieben worden. VIDALE (1969) berichtet von einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit a) Temperaturerhöhung, b) Zunahme des Anteils der fluiden Phase und c) Zunahme der Salinität der Porenlösung. Die Sequenzabfolge der monomineralischen Säume zwischen dem synthetischen Pelit und dem Calcit blieb dabei weitgehend unverändert. ILDEFONSE & GABIS (1976) stellten ebenfalls Reaktionssäume zwischen zwei verschiedenen Oxidpulvern fest, (bei größeren Kornfraktionen waren keine Reaktionsumsätze feststellbar). Weitere Koronatexturen wurden bei Hydratationsreaktionsprozessen beobachtet, (MARTIN & FYFE, 1970; MÖRTEL, 1980).

Bei einer Versuchsreihe mit natürlichem Dolomitoolit aus Monzoni, der nicht von der Thermometamorphose überprägt war, konnte REHLÄNDER, Tübingen (mündl.Mitt.), die Bildung von Silikatsäumen um Quarzkörner feststellen. Die Zusammensetzung der Silikatphase entspricht den Stabilitätsbedingungen der jeweiligen Minerale bei den jeweiligen p-T-Xco₂-Bedingungen. In dieser Versuchsreihe konnte in einem Fall eine Änderung der Saumabfolge beobachtet werden, statt Quarz bildet sich Calcit:

Dolomit / Calcit / Tremolit / Calcit / Quarz

Die Saumabfolge ist mit der für die Talkreaktion bereits ausführlich beschrieben

Dolomit / Calcit / Talk / Calcit / Quarz

vergleichbar (S.61).

Die Oberfläche der hier verwendeten Gesteinprobe wurde von einem dichten Kristallfilz überzogen, dies weist darauf hin, daß an der Oberfläche andere Reaktionsbedingungen als

innerhalb des Gesteins geherrscht haben müssen.

Bei weiteren Experimenten zu Dekarbonatisierungsreaktionen, von Arbeitsgruppe METZ & BAYH, Tübingen ausgeführt, wurden Eduktphasen aus einer bestimmten Kornfraktion im stöchiometrischen Verhältnis der jeweiligen Reaktionen miteinander vermengt. Stets war der Anteil an fluider Phase hoch (Verhältnis [fest:fluid]; Rkt 9) [1:11; Rkt 11) [2:11). Die Versuche wurden i.allg. 50° oberhalb der Gleichgewichtstemperatur gefahren.

Reaktion 1) GROSSMAN (1985)
 8) LUTKE (1985)
 9) HEINRICH, METZ & BAYH (1986)
 11) REHLÄNDER (1986)

Die Versuche zeigen trotz unterschiedlicher X_{CO_2} -Bedingungen die gleiche Tendenz:

Lösung der Reaktanden
 Transport der gelösten Komponenten
 Heterogene Keimbildung der Produktphasen
 Wachstum der Produktphasen aus der Lösung

aber auch unabhängige Keimbildung der Produktphasen Silikat und Calcit, wobei bei höherem X_{CO_2} [>0.4 für Reaktion 9)] die Dolomitekristalle als Keimort bevorzugt werden.

Auch andere Experimente (MATTHEWS, 1980, 1984; ALLEN & PAWCETT, 1982; MATTHEWS & GOLDSMITH, 1984) weisen darauf hin, daß Lösung und Keimbildung die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsstufen sind. Diese Beobachtungen zeigen gewisse Gemeinsamkeiten mit den Reaktionstexturen in natürlichen Proben bei Bedingungen weit weg vom Gleichgewicht.

CARMICHAEL (1969) hat sehr detailliert die Texturen in pelitischen Gesteinen anhand von Kationenaustauschreaktionen beschrieben und dafür angenommen, daß die Subsysteme hinsichtlich Aluminium geschlossen, für mobilere Komponenten (Kationen) jedoch offen sind. Der vielfach in die Arbeit hineingelesenen Annahme gleichgewichtsnaher Bedingungen während des Reaktionsablaufs muß aufgrund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit entschieden widersprochen werden. Die von ihm beschriebene Reaktionstextur weist auf eine unabhängige Keimung der Produktphasen und deren Wachstum ohne Bezug zu den Reaktanden; gerade dies spricht jedoch für Reaktionsbedingungen weit weg vom Gleichgewicht.

PUGA & FONTBOTÉ (1980) beschreiben zonierte Knollen: ein Diopsid-Kern ist von konzentrisch angeordneten rhythmischen Bänderung aus Calcit und Forsterit umgeben. Diese Anordnung ist mit dem linearen Ansatz der irreversiblen Thermodynamik schwer beschreibbar, wogegen die Prozesse weit weg vom Gleichgewicht ein schlüssigeres Erklärungsmodell bieten können.

Den Ansatz der linearen Analyse und der nichtlinearen Gleichungen benutzten ORTOLEVA, MERINO & STRICKHOLM

(1982), um die Stoffsonderung auf Lagen während der Gesteinsverformung in Rahmen der Metamorphose zu erklären. Rechenmodelle zeigen, daß sich in Anwesenheit einer uniaxialen Stresskomponente periodische Differentiationslagen "spontan" räumlich organisieren können, und zwar sowohl in einem zuvor regellosen Gefüge wie auch in einem Gefüge mit primärer Regelung.

Die nichtlinearen Gleichungen haben auch für weitere Fragestellungen Anwendung gefunden, wie z.B. bei der Diskussion von "layered intrusions", MCBIRNEY & NOYES (1979) oder der Entstehung von oszillierenden Zonierungen beim Plagioklaswachstum aus der Schmelze, HAASE et al. (1980).

Den Prozessen nahe am Gleichgewicht und weit weg vom Gleichgewicht entsprechend, ist folglich zu erwarten, daß allgemein mit dem Einsetzen der Reaktion, an der Isograden, Transport-kontrollierte Reaktionsmechanismen das Reaktionsgeschehen bestimmen: es entstehen Säume. Mit dem Überschreiten der Gleichgewichtsbedingungen durch Temperaturerhöhung in der Zone kann der Reaktionsmechanismus zum Interface-kontrollierten wechseln: eine Vielzahl verschiedener Reaktionstexturen entstehen, wobei kein unmittelbarer Bezug der Produktphasen zu den Reaktanden besteht.

Dieses Modell steht im Widerspruch zu dem von FISHER (1978) bzw. RIDLEY & A.B. THOMPSON (1986), die eine umgekehrte Reihenfolge postulieren.*

Ridley und Thompson haben in einem Diagramm Reaktionsgeschwindigkeit gegen Temperatur aufgetragen (Abb.99) und die, ihrer Meinung nach den Reaktionsmechanismus kontrollierenden Prozesse bei zunehmender Überschreitung der Gleichgewichtstemperatur in der Graphik hervorgehoben. Hiernach verlaufen die Prozesse zunächst Interface-kontrolliert und werden von Transport-kontrollierten Mechanismen abgelöst. Dies ist m.E. nach den Darlegungen in dieser Arbeit nicht haltbar. Betrachtet man allein die Tatsache, daß die beiden Reaktionsmechanismen - Transport-kontrolliert und Interface-kontrolliert - Prozesse sind, die miteinander konkurrieren, d.h. keine seriellen Vorgänge darstellen, und somit der schnellere Reaktionsvorgang das Reaktionsgeschehen bestimmt, bietet sich die hier erarbeitete Zuordnung: Transport-kontrollierter Reaktionsmechanismus nahe am Gleichgewicht und Wechsel zum Interface-kontrollierten Mechanismus weit weg vom Gleichgewicht als Modell für die weitere Bearbeitung von Reaktionstexturen an.

*: Anmerkung zur Nomenklatur: die in dieser Arbeit benutzte Bezeichnung Transport-kontrolliert entspricht dem Diffusions-kontrollierten Reaktionsmechanismus in den Arbeiten von FISHER und RIDLEY & THOMPSON. Die Bezeichnung Interface-kontrolliert wandten RIDLEY & THOMPSON ebenfalls an, bei FISHER entspricht dies dem Reaktions-kontrollierten Mechanismus.

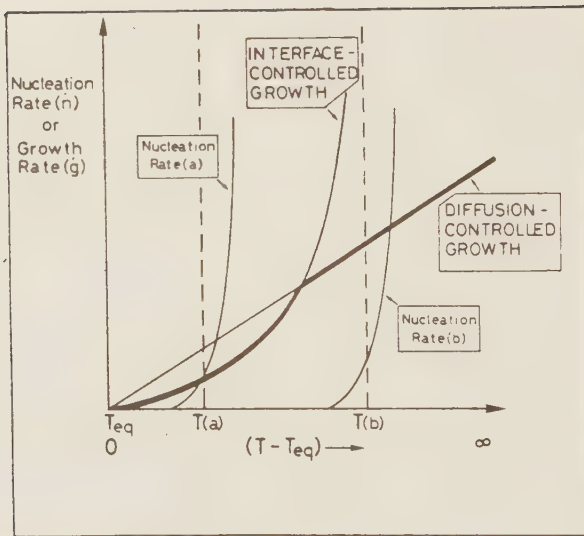


Diagram to illustrate the relations between the rates of diffusion, interface reaction, and nucleation with increasing temperature of overstepping. If nucleation kinetics are such that nucleation reaches a significant level at $T(a)$, growth will be interface controlled. If nucleation requires a larger overstepping (up to $T(b)$), growth will be diffusion controlled. This pattern will be the same whatever the relative ease of diffusion as compared to surface reaction. The thickened line shows which mechanism is dominant for a particular value of $(T - T_{eq})$.

Abb.99 Schematische Darstellung der jeweils kontrollierenden Reaktionsmechanismen mit zunehmender Überschreitung der Gleichgewichtstemperatur von RIDLEY & THOMPSON (1986)

4. Zusammenfassung

Um die Reaktionstexturen in den kieseligen Karbonaten im Kontakthof von Ballachulish hinsichtlich möglicher Reaktionsmechanismen und Massentransportvorgänge zu bearbeiten, war es zunächst erforderlich, diese Karbonate hinsichtlich abgelaufener Reaktionen zu untersuchen. Für die jeweiligen Lokalitäten in der Kontaktaureole wurden die ausgebildeten Paragenesen dokumentiert und, soweit es möglich war, Isograden kartiert. Naßchemische Analysen der Gesamtgesteine und Untersuchungen der Zusammensetzung der Silikate mittels Mikrosonde zeigen eine große Variationsbreite im Chemismus. Lediglich die Zusammensetzung der Minerale in den Dolomitmarmoren erlaubt die Anwendung des Modellsystems $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Die Anwendung der Mg-Calcit-Dolomit-Geothermometrie erwies sich als problematisch: 1. mangels weiteren Reaktionsumsatzes nach vollständigem Ablauf einer Dekarbonatisierungsreaktion kann u.U. eine weitere Anpassung zu höheren Werten nicht mehr erfolgt sein, sodaß die resultierenden Temperaturen zu niedrig sind; 2. durch Ca-Mg-Austauschvorgänge zwischen Dolomit und Calcit während der retrograden Metamorphose können sich die resultierenden Temperaturen ebenfalls nach unten verschieben; 3. eine Verfälschung der Werte nach oben ist möglich, wenn Reaktionscalcite noch Reste des in Lösung gegangenden Dolomites enthalten. Die auf Grund bestimmter Auswahlkriterien ermittelten Mindesttemperaturen zeigen trotz schwieriger Sachlage eine gute Übereinstimmung mit den für die Kontaktaureole theoretisch errechneten Ergebnissen von BUNTEBARTH (1986).

Der mit diesen Karbonattemperaturen über P-T-Xco₂-Diagramme (von GOTTSCHALK & METZ (unveröff.) berechnet) ermittelte Druck von 3 kb entspricht sehr gut den hiervon unabhängig getroffenen Angaben PATTISONs (1985) mit 2.9 ± 0.6 kb. Mit diesen Ergebnissen ist eine Aussage über die Entwicklung der Zusammensetzung der fluiden Phase während der Metamorphose möglich: es zeigt sich, daß sich innerhalb eines Temperaturintervalls von nur 150° der CO₂-Anteil in der fluiden Phase von Xco₂ 0.2 bis mindestens 0.8 ändert. Die prograde Ausbildung von Periklas bedarf einer Verschiebung der Zusammensetzung der fluiden Phase von der CO₂-reichen in Richtung H₂O-reiche Seite, d.h. unter den gegebenen Bedingungen wäre ein Austausch der fluiden Phase mit benachbarten Peliten und/oder eine Zufuhr von H₂O aus dem Intrusiv zu erwarten. Ein Vergleich der Sauerstoffisotopenwerte für Dolomite, Kalke und Kalksilikate sowie Pelite und Quarzite, (HOERNES, Bonn unveröff.), zeigt jedoch keine Anpassung der hohen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Dolomite an die niedrigeren Werte der stofflich unterschiedlichen Gesteine. Demnach kann als gesichert gelten, daß während des Reaktionsablaufs in den kieseligen Dolomiten keine fluide Phase aus der Umgebung zugeführt wurde, darüber hinaus ist lediglich anzunehmen, daß auch während der Metamorphose kein nennenswerter Austausch zwischen den verschiedenen Gesteinen stattfand.

Die theoretische Abhandlung der einzelnen Reaktionsstufen und ihre Wechselwirkung untereinander ergibt zwei mögliche Reaktionsmechanismen, wobei die jeweils langsamste Reaktionsstufe (Lösung oder Transport der Komponenten) kontrollierend auf das Reaktionsgeschehen wirkt; unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingungen wurde folgendes Modell erarbeitet: nah am Gleichgewicht ist ein Transport-kontrollierter, weit weg vom Gleichgewicht ein Interface-kontrollierter Reaktionsmechanismus zu erwarten.

Hier von unabhängig wurde am Beispiel Monzoni eine Systematik in der Verteilung der Reaktionstexturen in Abhängigkeit von der Kontaktentfernung festgestellt.

Die Auswahl von Thermoareolen für die dargelegten Untersuchungen begründet sich damit, daß hier unter isobaren Bedingungen die Kontaktentfernung mit dem Temperaturgradienten korreliert werden kann und somit Aussagen über die Gleichgewichtsüberschreitung möglich sind.

Die Anwendung des Reaktionsmechanismusmodells am Beispiel Monzoni und der Vergleich mit anderen Gebieten Skye und Ballachulish ergibt folgendes Bild: unter gleichgewichtsnahen Bedingungen, die, Sonderfälle ausgenommen, insbesondere für isogradennahen Proben gelten, wird die Koronatextur begünstigt, das Auftreten dieser Textur darf als Indiz für einen Transport-kontrollierten Reaktionsmechanismus gelten. Das Einstellen eines stationären Zustandes in den offenen Mikrosystemen ermöglicht einen kontinuierlichen Reaktionsablauf bis einer der Reaktanden verbraucht ist. Änderungen der Randbedingungen, wie Temperatur oder chemisches Potential der "perfectly mobile" Komponenten in der Umgebung, sind Störungen, die eine Änderung der Aktivitäten der gelösten Komponenten im System und somit einen Sequenzwechsel in der Saumabfolge bewirken können. Das System strebt einem von den neuen Randbedingungen festgelegten stationären Zustand zu, die Störung wird dadurch gedämpft.

Der mit zunehmender Kontaktnähe zu beobachtende Wechsel in der Verteilung der Produktphasen entspricht einem Wechsel vom Transport- zum Interface-kontrollierten Reaktionsmechanismus; mit zunehmender Entfernung des heterogenen Systems vom thermodynamischen Gleichgewicht wird die "Instabilitätsgrenze" überschritten. Das System ist nun nicht nur von Störungen (intern/extern) abhängig, sondern wird auch maßgebend von seiner "Vorgeschichte" beeinflusst; dies zeigt sich in einer Vielzahl verschiedener Reaktionstexturen, die in den Proben zu beobachten sind: unabhängige Keimung der Produktphasen ohne Bezug zum Reaktanden, Bildung lokaler Dissipationstexturen wie z.B. 'Duplex'-Texturen, großräumige Strukturierung der Produktphasenverteilung bis zu Wechsellagen im Gestein durch Organisation periodisch konstanter Verteilungsmuster in Raum und Zeit. Ein Vergleich dieser Reaktionstexturen in Proben der drei verschiedenen Kontaktaureolen zeigt, daß mit zunehmender Kontaktnähe und/oder zunehmendem lithostatischen Druck die Variationsbreite möglicher Texturen zunimmt.

5. Ausblick

Es liegt mir fern, meine im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Betrachtungsweise von Prozessen "nahe am" und "weit weg vom" Gleichgewicht der kopernikanischen Wende gleichzusetzen, dem Leser dieser Arbeit möchte ich damit erleichtern meiner Betrachtungsweise zu folgen, zumal ich wohl nachempfinden kann, wenn die dargelegten Zusammenhänge zunächst befremden. Aus geozentrischer Sicht ist der Lauf der Planeten unseres Sonnensystems zwar beobachtbar, jedoch kaum erklärbar, relativ einfach ist dagegen die Betrachtungsweise mit der Sonne als Zentralgestirn unseres Planetensystems.

Ähnlich erging es mir mit meinen Beobachtungen, nachdem ich mich in die dargelegten Gleichgewichtsbetrachtungen eingearbeitet hatte: Texturen, deren Bild mich zu Beginn meiner Arbeit verwirrte, die ich als nicht erklärbar schon zur Seite gelegt hatte, erschienen mir in neuem Licht, ihre mögliche Entstehungsgeschichte war plötzlich erklärbar, z.T. auf so simple, fast möchte ich sagen, banale Weise, daß ich mich gezwungen sah, meine Ergebnisse wiederholt zu prüfen und durch weitergehendes Studium einschlägiger Literatur zu vermeiden einer Selbsttäuschung zu erliegen.

Diese Betrachtungsweise wurde nicht von mir erfunden, ich habe lediglich die von Prigogine und seinen Mitarbeitern entwickelte Systembetrachtung auf physikalisch-chemischen Erscheinungen in natürlichen Systemen angewandt.

Für die weitere Arbeit mit kinetischen Vorgängen und Reaktionsmechanismen wären anzuregen:

- Untersuchungen der Mikrotexturverteilung in anderen Kontaktaureolen mit abweichenden chemischen Zusammensetzungen, unter Berücksichtigung polyvarianter Systeme.
- Vergleich mit Mikrotexturverteilungen, die durch Regionalmetamorphose gebildet wurden,
- Experimentelle Untersuchungen, bei denen darauf zu achten ist
 - a) inwieweit die geometrische Abmessung der Tubes Einfluß auf die Versuchsergebnisse hat,
 - b) inwieweit Variationen des Verhältnisses fluider/fester Phase auf die Stabilitätsbedingungen Einfluß nehmen können,
- Unter Annahme einfacher Modellsysteme kann durch Computersimulationen abgeschätzt werden, welchen Einfluß Änderungen eines Parameters auf das Gesamtsystem haben können,
- Mit Hilfe von Rechenmodellen kann versucht werden, die zu beobachtenden Reaktionstexturen nachzuvollziehen, mit dem Ziel, Größenordnungen für Reaktionsgeschwindigkeiten und Transportweiten/Zeit-Verhältnisse zu erhalten.

Anhang 1:

Abkürzungen - Minerale

Ab	Albit
As	Alumosilikat
Amph (Am)	Amphibol
Bi	Biotit
Br	Brucit
Cc	Calcit
Cd	Cordierit
Chl (Ch)	Chlorit
Cpx	Klinopyroxen
Cor	Korund
Di	Diopsid
Do	Dolomit
Ep	Epidot
Fo	Forsterit
Gr	Granat
Kf	Kalifeldspat
Mu	Muskovit
Ol	Olivin
Pe	Periklas
Ph	Phlogopit
Px	Pyroxen
Qz	Quarz
Serp (Se)	Serpentin
Sk	Skapolith
Sp1 (Sp)	Spinell
Tc	Talk
Tre (Tr)	Tremolit
Wo	Wollastonit

Zu Anhang 1:

Abkürzungen - thermodynamischen Größen

a^*	Gleichgewichtsaktivität
a_i	Aktivität der Komponente i
A_i	Reaktionsaffinität der Komponente i
η	Viskosität der fluiden Phase
β	Porosität
c_i	Konzentration der Komponente i in der fluiden Phase
$\nabla c_i(t)$	Konzentrationsgradient unabhängig von der Zeit
C	Konzentration
$C_{i, \text{eq}}$	Gleichgewichtskonzentration für die Komponente i im Kontakt mit der Produktphase
$C_{i, \text{f.i.}}$	Grenzkonzentration der Komponente i
d	Breite eines Bruches bzw. Abstand der Korngrenzen
D_i	Diffusionskoeffizient der Komponente i
E_{ak}	Aktivierungsenergie
F	Oberfläche des Reaktanden
F'	Oberfläche der Produktphase
$F(s)$	effektive Reaktionsoberfläche der festen Phase
g	Erdbeschleunigung
ΔG	Gibbs'sche Energie
G^*	Aktivitätskoeffizient der Komponente i stabiler Keime mit einem Radius r^*
ΔG_i	freie Energie für Keimbildung
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
H	Enthalpie
J	Fluß
J_{Diff}	Diffusionsfluß
J_{Intr}	Transportfluß bei Infiltration
k	Boltzmann-Konstante
k_i	Lösungsgeschwindigkeit der Komponente i
k_{i+}	Lösungsgeschwindigkeit der Komponente i bei der Hinreaktion
k_{i-}	Ausfällungsgeschwindigkeit der Komponente i bei der Rückreaktion
$k_{i, \text{real}}$	'echte' Lösungsgeschwindigkeit der Komponente i
$k_{i, \text{cm}}$	meßbare Lösungsgeschwindigkeit der Komponente i
$k_{i, \text{f.p.}}$	Ausfällungsgeschwindigkeit der Komponente i
K	Konstante
K	Permeabilität des Gesteins
L	phänomenologischer Koeffizient
μ_i^o	chem. Potential einer Komponente i in der reinen Phase
$\mu_i(If)$	chem. Potential einer Komponente i in der fluiden Phase unmittelbar an der Grenzfläche zur festen Phase (Interface)

Fortsetzung - Abkürzungen

$\mu_i(l)$	chem. Potential einer Komponente i in der fluiden Phase
$\mu_i(s)$	chem. Potential einer Komponente i in der festen Phase
n	Ordnungszahl
N_{r*}	Wahrscheinlichkeit der Bildung von Keimen mit dem kritischen Radius r^*
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient
Ω	Sättigungsgrad
∇p	Druckgradient
r	Keimradius
r^*	kritischer Keimradius
R	Gaskonstante
σ	Oberflächenspannung
ρ_{f1}	Dichte der fluiden Phase
T	Temperatur
T_{eq}	Gleichgewichtstemperatur
v	Reaktionsgeschwindigkeit
$\bar{v}$	Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hinreaktion
$v_{D1 \rightarrow f}$	Diffusionsgeschwindigkeit
v_{Kb}	Keimbildungsgeschwindigkeit
v_{Kr}	Kristallisationsgeschwindigkeit
v_L	Lösungsgeschwindigkeit
v_{Tr}	Transportgeschwindigkeit
V_{f1}	Volumenanteil der fluiden Phase
x_D	Transportweite bei Diffusionsvorgängen
$x_{i \rightarrow f}$	Transportweite bei Infiltration
X	Kraft
X_i	Molfraktion der Komponente i
X_{CO_2}	Verhältnis $CO_2 / (CO_2 + H_2O)$
Xfe	Verhältnis $FeO / (FeO + MgO)$

Anhang 2:

Probenliste zu den vier verschiedenen Karbonatlagen in der
Thermoaureole des Ballachulish-Granits

X Mineral mit Hauptgemenganteil

x " " Nebengemenganteil

A) Probenliste - BALLACHULISH - Coire Dearg, (S-Kontakt)

Nr. B	Kon- takt- entf. (m)	Grund- masse																
		Do	Cc	Mgn	Do	Cc	Qz	Tc	Am	Px	Fo	Sp	Ch	Ph	Wo	Gr	Ep	Se
207	1960	X	..	..	X	.	X	.	.	.	.	.	.	x	.	.	.	.
209	1590	X	..	..	X	X	X	.	.	.	.	.	.	x	.	.	.	.
210	1540	X	..	..	X	X	X	.	.	.	.	.	.	x	.	.	.	.
211	1520	X	..	..	X	X	X	.	.	.	.	.	.	x	.	.	.	.
213	1350	X	..	..	X	X	X	.	.	.	.	.	.	x	.	.	.	.
214	1230	X	..	..	X	X	X	.	.	.	.	.	.	x	.	.	.	.
205	1100	..	..	X	.	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
206	1070	..	..	X	.	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
325	950	X	..	..	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
201	700	X	..	..	X	x	X	x	.	.	.	.	.	x	.	.	.	.
200	570	X	..	..	X	X	X	X	.	.	.	.	x	x	.	.	.	.

B) Probenliste - BALLACHULISH - Gleann an Fhiodh, Glen Duror

Nr. B	Kon- takt- entf. (m)	Grund- masse																
		Do	Cc	Qz	Do	Cc	Qz	Tc	Am	Px	Fo	Sp	Ch	Ph	Wo	Se	Br	Kf
393b	2750	x	..	X	X	x	X	.	.	.	.	.	.	X	.	.	.	X
394a	2700	x	..	X	X	x	X	.	.	.	.	.	.	X	.	.	.	X
179	2350	X	..	..	X	.	x	.	.	.	.	.	x	X	.	.	.	x
395b	2050	X	..	..	X	X	X	.	.	.	.	.	.	X	.	.	.	X
396b	2030	X	..	..	X	X	X	X	.	.	.	.	.	x	.	.	.	x
387b	2100	..	..	X	x	.	X	.	.	.	.	.	.	x	.	.	.	X
391b	1500	X	..	..	X	X	.	.	X	X	X	.	.	x	x	.	.	.

C) Probenliste - BALLACHULISH - Coire Giubhsachain

Nr. B	Kon- takt- fern. (m)	Grund- masse																		
		Do	Cc	'Qz'	Do	Cc	Qz	Tc	Am	Px	Fo	Sp	Ch	Ph	Wo	Gr	Ep	Sk	Se	Br
220a	750	..	X	..	x	X	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
220b		X	..	..	X	x	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
421a		..	X	..	x	X	X	x	x	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
421b		..	..	X	.	X	X	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
421h		..	..	X	.	X	X	.	X	X	.	.	.	.	.	x	x	.	.	.
147a	740	..	..	X	.	.	X	.	X	.	.	.	.	x	.	.	.	.	.	.
147c		..	X	..	x	X	x	.	x	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
353a	730	..	X	X	.	X	X	.	X	X	.	.	x	.	.	.	.	.	.	.
353b		..	..	X	.	x	X	.	X	x	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.
221a	720	..	X	X	.	X	X	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
351		..	..	X	.	x	X	.	X	X	.	.	x	.	.	.	.	.	.	.
356		..	..	X	.	x	X	.	X	x	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.
358		..	..	X	.	x	X	.	X	.	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.
367		..	X	..	.	X	.	.	x	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
357b	710	..	..	X	.	x	X	.	X	X	.	.	x	.	.	.	.	.	.	.
365a		..	..	X	.	X	X	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
365b		..	..	X	.	.	X	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
424		X	..	..	X	X	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
424		..	..	X	.	X	.	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	x	.	.
426a		X	..	..	X	X	.	x	X	.	.	.	x	.	.	.	.	.	x	.
426		..	..	X	.	x	X	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
149	700	X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	.	x	x	.	.	.	.	X	.
223a		..	X	..	x	X	.	x	X	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
352		..	..	X	.	x	X	.	X	X	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.
364	690	..	..	X	.	x	X	.	X	X	.	.	x	.	.	.	.	.	.	.
150a	680	X	..	..	X	X	.	.	X	.	X	.	.	X	.	.	.	.	X	.
366a		..	X	..	x	X	.	.	X	.	x	.	.	.	.	.	.	.	x	.
368		..	..	X	.	.	X	.	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
230a	660	..	..	X	.	.	X	.	X	x	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
239b		X	..	..	X	X	.	.	X	.	.	.	.	x	.	.	.	.	X	.
151	650	X	..	..	X	X	.	.	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.
152	580	..	..	X	.	X	X	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
308	550	X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.	X	.
225	530	..	X	..	.	X	x	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
371		..	..	X	.	.	X	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
307	500	X	..	..	X	X	.	.	X	X	X	.	.	.	.	.	.	.	x	.
309	450	X	..	..	X	X	.	.	X	X	X	.	.	.	.	.	.	.	x	.
310a		..	..	X	.	X	X	.	X	X	.	.	x	.	.	.	.	.	.	.
310c		..	X	..	.	X	.	.	x	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
374b	430	..	..	X	.	x	X	.	X	X	.	.	X	.	.	.	x	.	.	.
226	410	..	X	..	.	X	X	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	X	.	.
226		X	..	..	X	X	.	.	.	X	.	.	x	.	.	.	.	.	.	.
431	400	..	..	X	.	.	X	.	.	X	.	.	.	.	.	X	X	.	.	.
155	390	..	..	X	.	X	X	.	X	X	.	.	x	.	.	.	.	.	.	.
311a	350	..	X	..	x	X	.	.	X	X	.	.	x	.	.	.	.	.	.	.
311b		..	..	X	.	X	X	.	X	X	.	.	.	.	X	.	x	.	.	.
227	290	..	..	X	.	X	X	.	x	X	.	.	.	x	X	.	.	.	.	.

Fortsetzung Probenliste BALLACHULISH - Coire Giubsachain

Fortsetzung Probenliste BALLACHULISH - Coire Giubsachain

	Kon- takt- fern.	Grund- masse																				
Nr. B	(m)	Do	Cc	'Qz'	Do	Cc	Qz	Tc	Am	Px	Fo	Sp	Ch	Ph	Wo	Gr	Ep	Sk	Se	Br		
312	280	X	..	..	X	X	.	.	.	x	.	X	.	x	x	.	.	.	.	.	.	
428	260	..	X	..	.	X	X	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	.	X	.	.	
318	240	..	..	X	.	x	X	.	.	X	.	.	.	.	X	.	.	.	.	.	.	
429	220	X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	X	x	x	.	.	.	.	.	x	.	
228c		..	X	..	.	X	X	.	X	X	.	.	.	.	X	.	.	.	.	.	.	
313		X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	X	x	x	.	.	.	.	.	.	.	
372a	200	..	..	X	.	X	X	.	.	X	.	.	.	.	X	x	.	x	.	.	.	
372b		..	..	X	.	x	X	.	x	X	.	.	x	.	X	.	x	.	.	.	.	
314	170	X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	X	x	x	.	.	.	.	.	x	.	
373		..	..	X	.	X	X	.	x	X	.	.	.	.	X	.	.	.	.	.	.	
229a		..	X	..	.	X	.	.	X	X	.	.	x	.	.	.	.	.	.	.	.	
229b	120	..	..	X	.	x	X	.	.	X	.	.	.	.	X	.	x	.	.	.	.	
229c		..	..	X	.	X	X	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	.	X	.	.	
315	110	X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	X	x	x	.	.	.	.	.	x	.	
316	70	X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	x	.	.	.	.	.	.	.	x	X	
317	30	X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	x	X	
375	0	X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	x	X	

D) Probenliste - BALLACHULISH - Kentallen

		Kon- takt- entf.	Grund- masse																		
Pr. B	(m)	Do	Cc	'Qz'	Do	Cc	Qz	Tc	Am	Px	Fo	Sp	Ch	Ph	Wo	Gr	Ep	Sk	Se	Br	
304	270	X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.	x	X	.
305		X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.	x	X	.
218	240	..	X	..	x	X	.	.	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.	x	.	.
217	230	X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.	x	X	.
302	40	X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.	x	.	.
189	35	X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	.	x	.	.	.	.	.	x	.	.
302		X	..	..	X	X	.	.	x	.	X	X	x	.	.	.	.	.	x	.	.
117	30	..	X	..	.	X	.	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
118		X	..	..	X	X	.	.	.	X	X	.	.	x	.	.	.	.	x	.	.
120		..	X	..	.	X	.	.	.	X	X	.	.	.	.	.	.	.	x	.	.
121		X	..	..	X	X	.	.	.	X	X	.	.	x	.	.	.	.	x	.	.
122		X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.	x	.	.
123		X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	.	.	.	.	.	.	.	x	.	.
124		X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	X	.	.	.	.	.	.	x	.	.
185		X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	X	.	.	.	.	.	.	x	.	.
188		X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	.	.	x	.	.	.	.	X	.	.
187	20	X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	.	x	.	.	.	.	X	.	.	
186	10	X	..	..	X	X	.	.	.	.	X	.	x	.	.	.	.	x	.	.	
301	0	..	X	..	.	X	.	.	.	X	X	.	.	x	.	.	.	.	x	.	.

Anhang 3 :

Zu Kap. 2.2. Chemismus der beteiligten Minerale und ausgewählten Gesteinsproben

A) Gesamtgesteinsanalysen

Die Gesamtgesteinsanalysen wurden von Dipl.Chem.T.Dorfner im chem. Labor des Mineralogisch-Petrographischen Instituts, München durchgeführt.

a) Gravimetrie

SiO_2 : Na_2CO_3 -Aufschluß, Auslaugung und Fällung des SiO_2 mit HCl , Filtration der Kieselsäure, Veraschung, Glühen bei 1050°C ; Ermittlung des SiO_2 durch Differenzwägung nach Abbrauchen mit HF .

Al_2O_3 : $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufschluß, Fällung von Al^{3+} (zus. mit Fe^{3+} , Ti^{4+} und P^{5+} mit NH_3 -Lösung ($\text{pH}=7.5$), Veraschen, Glühen bei 1100°C :

b) Volumetrie

FeO : $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufschluß unter CO_2 -Schutz-Atmosphäre, Bindung der überschüssigen HF mit H_3BO_3 , oxidimetrische Titration ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung) mit potentiographischer Endpunktbestimmung. Geräte: Potentiograph METROHM E 336 und Titrationsstand E436E.

CaO, MgO : Aliquote aus $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufschluß, Zusatz von Triethanolamin, komplexometrische Titration (EDTA -Lösung) mit photometrischer Endpunktbestimmung (Indikator: Methylthymolblau). Geräte: Spectrocolorimeter METROHM E 1009 und Titratorkombination (siehe FeO), CaO -Bestimmung bei $\text{pH}>12$; MgO -Bestimmung indirekt aus $(\text{Ca}+\text{Mg})$ -Titration bei $\text{pH}=10$.

$\text{H}_2\text{O}(\text{ges.})$: Pyrolyse im LECO-Induktionsofen mit Cu -Granulat, PbCrO_4 , CuO im trockenen N_2 -Strom, Titration nach KARL FISCHER (vgl. FARZANEH & TROLL, 1977). Gerät: KARL FISHER-Tritator METROHM E452.

c) Lösungsphotometrie: Aliquote aus $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufschluß, Extinktionsmessung mit Filterphotometer C. ZEISS ELKOII.

$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ges.})$: Bildung des rotvioletten Fe -Thioglykolsäure-Komplexes im Alkalischen (NH_3). Spektralfilter $\lambda = 530\text{nm}$.

TiO_2 : Bildung des gelben Ti -Tiron-Komplexes, Reduktion von Fe^{3+} durch Natriumdithionit, Pufferzusatz: Ammoniumacetat/Essigsäure. $\lambda=420\text{nm}$.

P_2O_5 : Bildung eines gelben Heteropolysäure-Komplexes mit Molybdovanadatlösung, $\lambda=420\text{nm}$.

MnO : Maskierung von Fe^{3+} durch H_3PO_4 , Oxidation zu violetterm Permanganat durch KIO_4 , $\lambda=530\text{nm}$

Zu Anhang 3:d) Flammenphotometrie

Na₂O, K₂O: Aliquote aus HF/H₂SO₄-Aufschluß, Verdünnung auf Meßkonz. < 1 ppm, mit Cs₂SO₄ als Ionisationspuffer. $\lambda(\text{Na}) = 589,0 \text{ nm}$; $\lambda(\text{K}) = 766,5 \text{ nm}$ Gerät: JARRELL ASH 82-001.

e) Ionenselektive Elektrode:

F: Pyrolyt. Aufschluß im Hochfrequenz-Induktionsofen (LECO), Absorption des N₂/Wasserdampf-Stromes in NaOH-Lösung, nach Konditionierung und Pufferung (Natriumcitrit, NaCl) Potentialmessung mit F-sensitiver Elektrode von ORION.

B) Mineralchemismus:

Die Mineralanalysen konnten dank des freundlichen Entgegenkommens von Prof. Dr. P. Metz mit der Mikrosonde am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt werden. Für die direkte Betreuung vor Ort, Optimierung der Geräteeinstellung, Standardisierung und Gewährleistung bestmöglicher Meßbedingungen möchte ich Herrn D. MANGLIERS besonders danken.

Gerät: wellenlängendispersive ARL-Mikrosonde mit drei Kristallspektrometern (Detektorkristalle LiF, ADP, RAP) über einen PDP11-Rechner gesteuert.

	Silikat	Karbonat
Anregungsspannung:	15 kV	10 kV
Probenstrom:	10 - 20 nA	30 nA
Strahldurchmesser:	0.5 - 3 μm	8 μm
Zählzeit:	20 - 40 s	20 - 30 s
Standards:	Mineralpräparate des Tübinger Instituts	eigene Karbonat- Standards siehe Tabelle

Korrekturverfahren: nach BENCE & ALBEE (1963)

Beim Meßvorgang wurde der Strahldurchmesser möglichst klein gehalten, um den Einfluß von Oberflächeneffekte bei den feinkörnigen Mineralphasen gering zu halten. Bei den Karbonatkörnern wurden die mit Lichtmikroskop feststellbaren Entmischungserscheinungen vom Untersuchungsvorgang ausgeschlossen; um den Einfluß möglicher submikroskopischer Entmischungserscheinungen auf die Analysenergebnisse zu reduzieren, wurde mit einem Strahldurchmesser von ca. 8 μm gearbeitet.

Zu Anhang 3:

Nr.	Standard	Elemente
15	Hornblende (Kakanui)	K, Na, Ca, Mg, Fe, Si, Al
30	Rutil (synth.)	Ti
40	Granat (Roberts Viktor)	Mn, Fe, Al
54	Mn-Almandin (Brissago)	Mn, Fe
57	Sanidin (Volksfeld)	K
58	Diopsid (nat.)	Ca, Mg, Si, Al
70	Klinopyroxen (Briançon)	Ca, Mg
72	Adular (Gotthard)	K, Si, Al
73	Albit (nat.)	Na

In Tab.9 sind jeweils eine Analyse für die untersuchten Mineralgruppen und ihre Standardabweichung aufgelistet.

Für die Karbonatanalysen war die Aufstellung eigener Standards notwendig. Hierzu wurden klare, einschlußfreie Calcit- und Dolomitekristalle, die freundlicherweise von Herrn R.HOCHLEITNER, München zur Verfügung gestellt wurden, naßchemisch analysiert (Doppeltbestimmung). Die chem. Zusammensetzung ist in Tab.10 aufgeführt. Mehrfachmessungen mit der Mikrosonde zeigten eine homogene Verteilung der Elemente.

Karbonatstandards

Gew%	Dolomit		Mittelw.	Calcit		Mittelw.
CaO	30.70	30.14	30.42	56.08	56.36	56.22
MgO	21.47	21.87	21.67	0	0	0
FeO	0.52	-	0.52	0.19	-	0.19
MnO	0	0	0	0	0	0
CO ₂ (stöch.)			47.86			44.25
Summe			100.47			100.66

Tab.10 Naßchem. Analyse der Karbonate
(2-fach Bestimmung)

Anmerkung zu den Silikatanalysen:

Da die Mikrosonde zwischen 2- und 3-wertigen Eisen nicht unterscheidet, wurde grundsätzlich 2-wertiges Eisen angenommen. Eine Unterscheidung zwischen Fe²⁺ und Fe³⁺ ist für die vorliegende Arbeit nicht relevant.

Anmerkung zu den Karbonatanalysen:

Der jeweilige stöchiometrische CO₂-Gehalt wurde dem gemessenen Oxidprozentwert zugezählt, um die Güte der Analyse nachprüfen zu können.

Zu Anhang 3:

Tabelle 9: Standardabweichung der Mikrosondeanalysen

	Talk	Std-Ab	Std	Amph	Std-Ab	Std
Probe	201/28			228/1-2		
SiO ₂	58.19	1.17	72	52.94	1.30	15
Al ₂ O ₃	0.18	9.50	40	2.03	2.18	15
TiO ₂	0.00		30	0.26	16.39	30
MnO	0.04	71.30	40	0.05	38.83	54
FeO	6.53	2.22	40	12.23	1.72	15
MgO	25.22	0.94	70	16.63	1.01	15
CaO	0.09	42.10	70	12.35	1.77	15
Na ₂ O	0.08	27.90	73	0.47	6.66	15
K ₂ O	0.07	40.35	72	0.14	19.38	15
	PyroxenStd-Ab Std			Olivin Std-Ab Std		
Probe	309b/4-6			312/1		
SiO ₂	55.68	1.04	58	42.19	1.25	72
Al ₂ O ₃	1.19	2.26	58	0.00		72
TiO ₂	0.06	53.87	30	0.00		30
MnO	0.07	27.80	54	0.02	103.18	54
FeO	1.18	4.21	54	1.65	3.58	54
MgO	16.87	0.93	58	55.29	0.75	70
CaO	22.93	1.22	58	0.06	47.93	70
Na ₂ O	1.17	3.57	73	0.03	75.94	73
K ₂ O	0.04	60.30	57	0.02	133.68	72
TALK	ChloritStd-Ab Std			SpinellStd Ab Std		
Gew%	353A/7a-1			375/12		
SiO ₂	27.08	2.02	15	---		
Al ₂ O ₃	21.94	1.24	15	70.45	0.43	54
TiO ₂	0.00		30	0.24	19.02	30
MnO	0.18	14.07	54	0.05	39.82	54
FeO	22.90	2.21	15	2.78	2.72	54
MgO	17.59	1.36	15	26.14	0.84	58
CaO	0.06	60.87	15	---		
Na ₂ O	0.00		15	---		
K ₂ O	0.00		15	---		
	Cc Std-Ab Std			Do Std-Ab Std		
Probe	315/1-2					
SiO ₂	---			---		
Al ₂ O ₃	---			---		
TiO ₂	---			---		
MnO	0.00		40	---		
FeO	0.19	35.61	40	0.38	36.60	51
MgO	1.56	2.32	51	31.00	1.34	51
CaO	53.95	0.94	53	21.48	0.89	51
Na ₂ O	---			---		
K ₂ O	---			---		

Zu Anhang 3:

Gesamtgesteinsanalysen:

Dolomitgesteine

Gew%	B201	B200	B220b	B150a	B307b	B309a	B313	B375
SiO ₂	6.27	27.58	14.04	34.14	14.98	9.06	3.04	11.10
Al ₂ O ₃	3.65	6.82	3.35	5.00	1.29	1.67	1.04	0.36
TiO ₂	0.05	0.02	0.03	0.16	0.07	0.04	0.04	0.10
MnO	0.45	0.52	0.14	0.00	0.27	0.17	0.07	0.09
FeO	8.78	2.67	1.28	0.34	1.64	0.96	0.39	0.42
Fe ₂ O ₃	1.15	0.27	0.22	0.27	0.27	0.34	0.12	0.15
MgO	23.27	11.94	16.13	25.04	24.83	20.70	20.66	20.66
CaO	16.07	19.35	24.44	15.34	22.87	29.55	30.14	30.28
Na ₂ O	0.43	2.95	1.64	2.26	0.66	0.46	0.03	0.12
K ₂ O	0.39	0.21	0.06	1.96	0.52	0.30	0.02	0.08
P ₂ O ₅	0.04	0.02	0.03	0.04	0.03	0.04	0.07	0.03
H ₂ O-	0.05	0.03	0.03	0.12	0.09	0.18	0.05	0.13
H ₂ O+	0.72	0.78	0.12	4.94	2.33	3.84	1.07	4.64
F	0.020	0.019	0.006	0.223	0.011	0.024	0.009	0.018
GV	37.56	26.67	39.47	16.95	31.08	34.86	43.19	34.84
Summe	98.11	99.02	100.53	101.50	98.61	98.15	98.81	98.23
XFe	0.27	0.18	0.07	0.01	0.06	0.04	0.02	0.02

CalcitmarmoreKalksilikate

Gew%	B221a	B226	B228	B229c	Gew%	B229b	B353a	B353b	B374c
SiO ₂	14.82	4.06	16.91	5.62	SiO ₂	61.70	51.08	60.82	74.40
Al ₂ O ₃	3.45	0.23	2.59	1.30	Al ₂ O ₃	9.55	8.15	11.75	10.54
TiO ₂	0.18	0.02	0.14	0.05	TiO ₂	0.35	0.17	0.43	0.61
MnO	0.25	0.03	0.04	0.00	MnO	0.05	0.05	0.05	0.10
FeO	1.26	0.74	0.97	0.41	FeO	0.92	0.66	1.56	2.86
Fe ₂ O ₃	0.20	0.25	0.11	0.44	Fe ₂ O ₃	0.04	0.14	0.07	0.33
MgO	1.89	1.93	2.42	1.29	MgO	1.24	0.64	1.13	2.18
CaO	41.89	51.01	41.32	50.33	CaO	16.43	19.12	9.14	2.41
Na ₂ O	1.92	0.76	1.45	0.40	Na ₂ O	4.54	4.49	5.91	1.73
K ₂ O	0.47	0.31	0.24	0.20	K ₂ O	1.62	0.45	0.94	2.50
P ₂ O ₅	0.07	0.03	0.03	0.02	P ₂ O ₅	0.07	0.06	0.07	0.09
H ₂ O-	0.05	0.04	0.04	0.06	H ₂ O-	0.03	0.03	0.06	0.09
H ₂ O+	0.33	0.24	0.15	0.32	H ₂ O+	0.15	0.19	0.50	1.47
F	0.022	0.017	0.007	0.017	F	0.011	0.014	0.045	0.104
GV	32.05	40.29	32.26	39.02	GV	2.33	14.37	6.65	1.48
Summe	98.45	99.66	98.48	99.08	Summe	98.84	99.38	97.62	99.29
XFe	0.40	0.28	0.29	0.24	XFe	0.43	0.51	0.58	0.57

Zu Anhang 3: Silikatanalysen

TALK

TALK	B206		B201		
Gew%	-5	-7	-26	-28	-30
SiO ₂	62.97	62.49	59.69	58.19	61.78
Al ₂ O ₃	0.45	0.10	0.25	0.18	0.17
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07
MnO	0.02	0.02	0.04	0.04	0.11
FeO	2.19	1.83	7.32	6.53	5.96
MgO	30.00	29.80	25.16	25.22	26.71
CaO	0.00	0.09	0.00	0.09	0.00
Na ₂ O	0.08	0.02	0.04	0.08	0.06
K ₂ O	0.00	0.03	0.04	0.07	0.02
Summe	95.72	94.39	92.58	90.41	94.89
Si	7.99	8.03	8.03	8.00	8.05
Al	0.07	0.02	0.04	0.03	0.03
Fe	0.23	0.20	0.82	0.75	0.65
Mg	5.67	5.71	5.04	5.18	5.19
Ca		0.01			
Na	0.02	0.01			
Z	7.99	8.03	8.03	8.00	8.05
Y	5.99	5.95	5.90	5.96	5.87
XFe	0.04	0.03	0.14	0.13	0.11

TALK	B200		B396			B223b
Gew%	-1	-1B	-5	-7	-8	4A-6
SiO ₂	62.17	62.22	59.17	62.10	61.16	58.60
Al ₂ O ₃	0.44	0.51	4.77	0.49	0.66	1.03
TiO ₂	0.00	0.04	0.05	0.03	0.04	0.10
MnO	0.08	0.06	0.03	0.02	0.03	0.00
FeO	3.45	3.47	4.53	4.02	5.03	2.25
MgO	29.20	29.37	26.41	27.84	27.25	27.28
CaO	0.05	0.20	0.15	0.00	0.06	1.00
Na ₂ O	0.12	0.10	0.13	0.12	0.12	0.31
K ₂ O	0.01	0.02	0.04	0.02	0.09	0.10
Summe	95.52	96.00	95.28	94.64	94.43	90.65
Si	7.96	7.94	7.64	8.03	7.98	7.90
Al	0.04	0.06	0.36			0.10
Al	0.03	0.02	0.37	0.08	0.10	0.06
Fe	0.37	0.37	0.49	0.44	0.55	0.25
Mg	5.57	5.58	5.09	5.37	5.30	5.48
Ca	0.01	0.03	0.02	0.00	0.01	0.14
Na	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.08
Z	8.00	8.00	8.00	8.03	7.98	8.00
Y	6.01	6.03	6.00	5.92	5.99	6.02
XFe	0.06	0.06	0.09	0.08	0.09	0.04

AMPHIBOL

AMPH	B223b		B220						B309
Gew%	0-1	4-4	1	1-1	3-17	3-18	20		-1
SiO ₂	57.07	57.62	51.02	51.59	53.01	51.79	51.36		56.30
Al ₂ O ₃	1.76	0.92	5.41	5.13	3.65	5.71	5.60		0.46
TiO ₂	0.28	0.09	0.16	0.11	0.05	0.04	0.10		0.05
MnO	0.02	0.05	0.24	0.32	0.28	0.34	0.29		0.03
FeO	0.83	1.40	6.02	5.40	4.95	5.08	6.64		0.51
MgO	23.54	23.14	20.25	20.54	21.03	20.72	19.79		23.90
CaO	13.00	12.58	10.17	10.08	11.07	10.45	6.64		12.77
Na ₂ O	0.98	0.84	3.92	4.05	3.40	4.16	4.04		0.83
K ₂ O	0.12	0.06	0.04	0.08	0.09	0.09	0.04		0.04
Summe	97.61	96.69	97.23	97.30	97.53	98.37	98.30		94.89
Si	7.79	7.93	7.25	7.30	7.46	7.24	7.24		7.89
Al	0.21	0.07	0.75	0.70	0.54	0.76	0.76		0.08
Al	0.08	0.08	0.16	0.15	0.07	0.18	0.17		
Ti	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01		0
Mn	0.00	0.01	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04		0
Fe	0.10	0.16	0.72	0.64	0.58	0.59	0.78		0.06
Mg	4.79	4.74	4.07	4.16	4.31	4.19	4.00		4.93
Mg		0.01	0.22	0.17	0.10	0.13	0.16		0.06
Ca	1.91	1.86	1.55	1.53	1.67	1.57	0.16		1.94
Na	0.09	0.13	0.23	0.30	0.23	0.30	0.26		0.02
Na	0.61	0.10	0.85	0.81	0.70	0.83	0.84		0.23
K	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01		0.01
XFe	0.02	0.03	0.14	0.13	0.12	0.12	0.16		0.01

Amph	B221a				B221b			
Gew%	-2.3	-3	-4	-5	1-5	3-7	x-1	x-2
SiO ₂	52.90	55.18	54.57	54.58	52.45	51.72	48.32	52.57
Al ₂ O ₃	2.07	0.62	1.73	1.93	1.58	2.65	4.22	2.22
TiO ₂	0.02	0.00	0.08	0.14	0.07	0.07	0.19	0.00
MnO	0.32	0.30	0.24	0.22	0.12	0.22	0.19	0.30
FeO	11.73	10.41	8.56	9.94	14.99	15.39	19.44	16.34
MgO	17.44	18.09	18.61	18.01	15.15	14.63	11.90	13.94
CaO	11.81	12.65	12.47	11.98	12.88	12.61	11.98	12.22
Na ₂ O	0.39	0.19	0.38	0.52	0.29	0.43	0.74	0.31
K ₂ O	0.12	0.04	0.09	0.11	0.00	0.08	0.24	0.00
Summe	96.80	97.54	96.76	97.45	97.53	97.79	97.21	97.93
Si	7.67	7.87	7.78	7.77	7.68	7.57	7.30	7.69
Al	0.33	0.11	0.22	0.23	0.27	0.43	0.70	0.31
Al	0.02		0.07	0.09		0.03	0.05	0.08
Ti	0.00		0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	
Mn	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.04
Fe	1.42	1.24	1.02	1.18	1.84	1.89	2.46	2.00
Mg	3.52	3.72	3.87	3.68	3.14	3.05	2.45	2.89
Mg	0.25	0.13	0.09	0.14	0.16	0.15	0.23	0.16
Ca	1.75	1.87	1.91	1.83	1.84	1.86	1.77	1.85
Ca	0.09	0.06			0.18	0.12	0.17	0.07
Na	0.11	0.05	0.10	0.14	0.08	0.12	0.22	0.09
K	0.02	0.01	0.02	0.02		0.01	0.05	
XFe	0.27	0.24	0.21	0.24	0.36	0.37	0.48	0.40

AMPHIBOL

AMPH	B228						B357b
Gew%	1-5	1-7	1-10	2-1	6-3	20	57 3-2
SiO ₂	53.30	51.86	54.67	54.57	52.52	54.92	52.72
Al ₂ O ₃	1.86	2.59	1.17	0.57	2.54	1.36	0.66
TiO ₂	0.01	0.16	0.04	0.10	0.12	0.17	0.07
MnO	0.07	0.11	0.08	0.09	0.10	0.08	0.71
FeO	11.61	12.95	11.59	13.07	13.33	12.93	15.70
MgO	17.23	16.06	17.37	16.08	15.92	17.47	13.28
CaO	12.64	12.48	12.52	12.80	12.33	12.93	12.92
Na ₂ O	0.33	0.62	0.30	0.13	0.52	0.35	0.01
K ₂ O	0.03	0.14	0.08	0.06	0.18	0.06	0.00
Summe	97.08	96.96	97.83	97.47	97.55	98.34	96.08
Si	7.70	7.58	7.82	7.89	7.62	7.80	7.87
Al	0.30	0.42	0.18	0.09	0.38	0.20	0.12
Al	0.02	0.02	0.01		0.06	0.02	
Ti	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.09
Fe	1.40	1.58	1.39	1.58	1.62	1.31	1.96
Mg	3.57	3.37	3.59	3.40	3.30	3.64	2.94
Mg	0.14	0.13	0.11	0.07	0.14	0.05	0.01
Ca	1.86	1.87	1.89	1.93	1.86	1.95	1.99
Ca	0.09	0.08	0.03	0.05	0.06	0.02	0.08
Na	0.09	0.17	0.08	0.04	0.15	0.10	0.00
K	0.01	0.03	0.02	0.01	0.03	0.01	0.00
XFe	0.28	0.31	0.27	0.32	0.32	0.26	0.40

AMPH	B353a					
Gew%	1-3	1-8	2-4	5-3	7-1	7-3
SiO ₂	53.20	53.69	53.87	53.63	52.80	53.08
Al ₂ O ₃	2.12	1.67	1.83	1.88	2.70	2.54
TiO ₂	0.28	0.13	0.06	0.10	0.24	0.08
MnO	0.14	0.13	0.13	0.24	0.21	0.24
FeO	12.10	10.59	11.49	14.69	15.41	15.88
MgO	16.48	17.26	17.05	14.33	14.54	13.58
CaO	13.03	13.23	13.53	12.98	12.56	12.71
Na ₂ O	0.30	0.28	0.34	0.05	0.28	0.26
K ₂ O	0.16	0.18	0.06	0.10	0.14	0.12
Summe	97.79	97.16	98.35	98.00	98.87	98.49
Si	7.66	7.73	7.70	7.78	7.62	7.71
Al	0.34	0.27	0.31	0.22	0.38	0.29
Al	0.02	0.01		0.10	0.08	0.15
Ti	0.03	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01
Fe	1.46	1.28	1.37	1.78	1.86	1.93
Mg	3.49	3.70	3.62	3.10	3.03	2.91
Mg	0.05		0.01		0.10	0.03
Ca	1.95	2.00	1.99	2.00	1.90	1.97
Ca	0.06	0.04	0.08	0.02	0.04	0.01
Na	0.08	0.08	0.09	0.02	0.08	0.07
K	0.03	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02
XFe	0.29	0.26	0.27	0.36	0.37	0.40

AMPHIBOL

Amph	B358					B353b			
Gew%	1-3	1-6	1B-5	2A-3	2A-4	2a-1	2a-2	2c-1	3-3
SiO ₂	52.38	51.77	51.07	48.77	51.17	49.36	50.38	51.47	51.26
Al ₂ O ₃	2.28	2.67	2.71	5.37	2.52	3.66	3.41	1.78	2.23
TiO ₂	0.16	0.12	0.11	0.28	0.17	0.12	0.16	0.07	0.11
MnO	1.71	1.55	1.70	1.75	1.77	0.25	0.17	0.21	0.30
FeO	17.23	16.60	17.93	20.34	18.43	18.50	18.84	15.35	15.85
MgO	12.18	12.97	11.72	9.71	11.10	11.72	11.96	13.88	13.28
CaO	12.13	12.49	12.15	11.64	12.16	12.09	12.15	13.29	12.80
Na ₂ O	0.15	0.21	0.24	0.46	0.24	0.62	0.44	0.28	0.29
K ₂ O	0.05	0.06	0.09	0.19	0.13	0.17	0.06	0.01	0.10
Summe	98.29	98.62	97.73	98.51	97.68	96.51	97.56	96.33	96.20
Si	7.71	7.59	7.61	7.31	7.65	7.46	7.51	7.67	7.66
Al	0.29	0.41	0.39	0.69	0.35	0.54	0.49	0.31	0.34
Al	0.11	0.08	0.09	0.26	0.09	0.11	0.11		0.05
Ti	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.00	0.01
Mn	0.21	0.19	0.22	0.22	0.22	0.03	0.02	0.03	0.04
Fe	2.12	2.04	2.24	2.55	2.30	2.34	2.35	1.91	1.98
Mg	2.54	2.68	2.45	1.94	2.36	2.50	2.50	3.06	2.93
Mg	0.14	0.16	0.15	0.23	0.11	0.14	0.16	0.02	0.03
Ca	1.87	1.84	1.85	1.77	1.84	1.86	1.84	1.98	1.97
Ca	0.05	0.13	0.09	0.10	0.11	0.10	0.10	0.14	0.08
Na	0.04	0.06	0.07	0.14	0.07	0.18	0.13	0.08	0.08
K	0.01	0.01	0.02	0.04	0.03	0.03	0.01	0.00	0.02
XFe	0.47	0.44	0.49	0.56	0.51	0.47	0.47	0.38	0.40

AMPH	B365					B374			
Gew%	1A-6	1B-10	1B-11	2-12	3-12	1-4	2-1	3A-4	3A-5
SiO ₂	55.70	57.73	55.52	55.27	55.52	51.54	52.39	50.78	50.84
Al ₂ O ₃	0.91	0.40	0.92	1.20	1.60	2.75	3.34	1.88	4.53
TiO ₂	0.00	0.00	0.09	0.07	0.00	0.32	0.20	0.04	0.65
MnO	0.65	0.44	0.59	1.05	0.71	0.64	0.62	0.68	0.74
FeO	8.70	4.03	7.70	10.34	8.79	15.90	15.11	13.07	15.18
MgO	18.82	21.29	19.35	17.07	17.97	13.66	14.55	16.56	14.22
CaO	13.23	13.23	13.58	12.63	13.49	12.25	12.06	11.80	11.81
Na ₂ O	0.06	0.10	0.13	0.09	0.20	0.22	0.27	0.13	0.33
K ₂ O	0.06	0.11	0.01	0.08	0.02	0.18	0.14	0.14	0.25
Summe	98.14	97.32	97.88	97.78	98.30	97.44	98.68	97.07	98.54
Si	7.85	8.00	7.82	7.88	7.82	7.60	7.57	7.68	7.39
Al	0.15		0.15	0.12	0.18	0.40	0.43	0.32	0.61
Al		0.06		0.08	0.09	0.07	0.14	0.01	0.16
Ti	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.02	0.01	0.07
Mn	0.08	0.05	0.07	0.13	0.09	0.08	0.08	0.08	0.09
Fe	1.03	0.47	0.91	1.23	1.04	1.96	1.83	1.59	1.84
Mg	3.89	4.40	4.02	3.56	3.77	2.85	2.94	3.31	2.83
Mg	0.06		0.04	0.07		0.15	0.20	0.28	0.25
Ca	1.94	1.97	1.96	1.93	2.00	1.85	1.80	1.72	1.75
Ca	0.06		0.09		0.03	0.08	0.07	0.12	0.09
Na	0.02	0.03	0.04	0.02	0.05	0.06	0.08	0.04	0.09
K	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.03	0.03	0.03	0.05
XFe	0.22	0.11	0.19	0.27	0.23	0.41	0.38	0.32	0.39

KLINOPYROXEN

CPX	B223b	B307						B309	
Gen%	4B-1	1-2	2-2	3-1	3-12	3-2	1-5	2A-4	
SiO ₂	53.76	54.92	54.87	54.22	54.78	54.47	54.83	54.72	
Al ₂ O ₃	0.94	0.48	0.20	0.31	0.37	0.30	0.05	0.13	
TiO ₂	0.33	0.00	0.01	0.00	0.03	0.05	0.02	0.05	
MnO	0.04	0.08	0.05	0.04	0.01	0.06	0.19	0.21	
FeO	0.44	0.96	0.75	1.07	1.00	0.97	2.06	1.62	
MgO	17.52	17.78	17.86	17.83	17.57	17.92	17.48	17.16	
CaO	25.07	24.46	25.08	24.63	24.46	24.29	24.46	24.80	
Na ₂ O	0.43	0.51	0.22	0.36	0.45	0.26	0.14	0.27	
K ₂ O	0.03	0.03	0.00	0.00	0.06	0.04	0.04	0.00	
Summe	98.56	99.22	99.03	98.46	98.73	98.36	99.24	98.96	
Si	1.97	2.00	2.00	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	
Al	0.03			0.01					
Al	0.01	0.02	0.01		0.02	0.01	0.00	0.01	
Ti	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Fe	0.01	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.06	0.05	
Mg	0.96	0.97	0.97	0.97	0.96	0.98	0.95	0.94	
Ca	0.98	0.95	0.98	0.97	0.96	0.96	0.96	0.97	
Na	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02	
Z	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	
Y	0.99	1.02	1.00	1.00	1.01	1.02	1.01	1.00	
X	1.01	0.99	1.00	1.00	0.99	0.98	0.97	0.99	
XFe	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.06	0.04	
CPX	B303			B309b					
Gen%	2A-7	2A-9	2B-1	3-5	3-6	4-8	5-2	5-4	
SiO ₂	55.24	54.52	55.01	55.08	55.18	55.10	55.30	55.55	
Al ₂ O ₃	0.17	0.16	0.15	0.22	0.44	1.27	0.27	0.14	
TiO ₂	0.02	0.08	0.09	0.02	0.01	0.07	0.01	0.00	
MnO	0.22	0.04	0.08	0.11	0.10	0.10	0.03	0.09	
FeO	1.92	0.69	0.59	0.82	0.87	1.10	0.93	1.00	
MgO	17.04	18.07	18.14	17.65	17.77	17.02	17.86	18.07	
CaO	24.57	24.28	24.48	24.40	24.95	23.22	24.64	24.80	
Na ₂ O	0.22	0.22	0.10	0.33	0.38	1.08	0.27	0.33	
K ₂ O	0.05	0.01	0.11	0.04	0.02	0.04	0.07	0.03	
Summe	99.45	98.07	98.65	98.67	99.72	99.00	99.38	100.01	
Si	2.01	2.00	2.01	2.01	2.00	2.00	2.01	2.01	
Al									
Al	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.05	0.01	0.01	
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Mn	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Fe	0.06	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
Mg	0.93	0.99	0.99	0.96	0.96	0.92	0.97	0.97	
Ca	0.96	0.96	0.96	0.96	0.97	0.91	0.96	0.96	
Na	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.08	0.02	0.02	
Z	2.01	2.00	2.01	2.01	2.00	2.00	2.01	2.01	
Y	1.01	1.01	1.01	1.00	1.01	1.00	1.01	1.01	
X	0.98	0.98	0.97	0.98	1.00	0.99	0.98	0.98	
XFe	0.05	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	

KLINOPYROXEN

CPX	B221b					B228			
Gew%	0-1	1-2	2-2	2-3	2-4	2-7	2-8	4-4	4-7
SiO ₂	53.62	52.93	53.90	52.53	53.13	53.21	53.73	53.18	52.35
Al ₂ O ₃	0.76	0.00	0.27	0.32	0.17	0.25	0.18	0.75	1.59
TiO ₂	0.04	0.05	0.01	0.04	0.00	0.02	0.06	0.03	0.40
MnO	0.12	0.17	0.17	0.29	0.44	0.30	0.09	0.14	0.10
FeO	4.64	10.26	8.10	15.83	13.58	9.32	10.70	9.39	8.80
MgO	15.07	12.19	13.42	8.21	9.69	12.07	11.63	12.16	12.37
CaO	24.18	23.71	23.73	22.82	23.23	23.50	23.77	23.35	22.98
Na ₂ O	0.28	0.35	0.46	0.60	0.36	0.35	0.21	0.60	0.70
K ₂ O	0.03	0.03	0.07	0.00	0.02	0.05	0.00	0.02	0.00
Summe	98.74	99.69	100.20	100.66	100.64	99.07	100.37	99.62	99.29
Si	1.99	2.00	2.01	2.01	2.02	2.01	2.01	2.00	1.97
Al	0.01								0.03
Al	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.04
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Mn	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Fe	0.14	0.32	0.25	0.51	0.43	0.30	0.34	0.30	0.28
Mg	0.84	0.69	0.75	0.47	0.55	0.68	0.65	0.68	0.69
Ca	0.96	0.96	0.95	0.94	0.94	0.95	0.96	0.94	0.93
Na	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02	0.04	0.05
Z	2.00	2.00	2.01	2.01	2.02	2.01	2.01	2.00	2.00
Y	1.00	1.02	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	1.02
X	0.98	1.01	0.98	0.98	0.97	2.01	0.98	0.98	0.98
XFe	0.14	0.32	0.25	0.51	0.44	0.30	0.34	0.30	0.28

CPX	B228	B229			B301				
Gew%	4-9	3	4	5	1-1	1-3	1.4	1-42	1-43
SiO ₂	52.87	52.82	52.97	52.37	54.72	55.60	54.95	54.66	54.95
Al ₂ O ₃	0.27	0.26	0.28	0.30	1.16	0.44	0.59	1.22	0.59
TiO ₂	0.11	0.05	0.07	0.00	0.20	0.14	0.17	0.03	0.17
MnO	0.48	0.02	0.17	0.06	0.03	0.06	0.12	0.05	0.09
FeO	9.99	11.41	12.07	13.08	0.64	0.16	0.04	0.38	0.12
MgO	11.60	10.96	10.35	10.69	17.32	18.03	18.01	17.35	17.79
CaO	23.50	22.76	23.35	24.26	25.07	25.46	25.48	24.85	24.88
Na ₂ O	0.38	0.55	0.60	0.50	0.44	0.11	0.36	0.48	0.32
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.05	0.02	0.03
Summe	99.20	98.87	99.91	101.28	99.60	100.01	99.77	99.04	98.94
Si	2.01	2.02	2.01	1.98	1.98	2.00	1.99	1.99	2.00
Al				0.01	0.02		0.01	0.01	
Al	0.01	0.01	0.01		0.03	0.02	0.02	0.04	0.03
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.32	0.36	0.39	0.41	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00
Mg	0.66	0.62	0.59	0.60	0.94	0.97	0.97	0.94	0.97
Ca	0.96	0.93	0.95	0.98	0.97	0.98	0.99	0.97	0.97
Na	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02
Z	2.01	2.02	2.01	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Y	1.01	0.99	0.99	1.01	1.00	0.99	0.99	0.99	1.00
X	0.99	0.97	0.99	1.02	1.00	0.99	1.01	1.00	0.99
XFe	0.32	0.36	0.39	0.40	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00

KLINOPYROXEN

CPX	B353a					B357b		
Gew%	1-1	1-21	1-7	2-1	3-2	1-4	2-3	2-6
SiO ₂	54.01	53.02	51.89	53.27	52.27	52.36	53.06	50.90
Al ₂ O ₃	0.57	0.62	1.32	0.42	0.39	0.15	0.67	1.26
TiO ₂	0.00	0.09	0.04	0.00	0.04	0.04	0.00	0.22
MnO	0.20	0.28	0.18	0.15	0.19	0.48	0.36	0.45
FeO	5.79	5.90	6.08	7.47	9.35	10.54	9.27	9.67
MgO	14.35	14.23	13.74	13.21	12.44	10.73	12.25	12.10
CaO	25.25	25.83	24.52	24.67	24.28	23.95	24.17	24.38
Na ₂ O	--	--	--	--	--	--	--	0.15
K ₂ O	--	--	--	--	--	--	--	0.00
Summe	100.21	99.99	97.81	99.28	98.99	98.28	99.60	99.17
Si	1.99	1.97	1.97	2.00	1.99	2.01	2.00	1.94
Al	0.01	0.03	0.03		0.01			0.06
Al	0.01		0.03	0.02	0.01	0.01	0.03	
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01
Fe	0.18	0.18	0.19	0.23	0.30	0.34	0.29	0.31
Mg	0.79	0.79	0.78	0.74	0.70	0.62	0.69	0.69
Ca	1.00	1.03	1.00	0.99	0.99	0.99	0.97	1.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Z	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.01	2.00	2.00
Y	1.00	0.98	1.02	0.99	1.02	0.99	1.02	1.01
X	1.00	1.03	1.00	0.99	0.99	0.99	0.97	1.01
XFe	0.18	0.18	0.19	0.24	0.29	0.35	0.29	0.30

CPX	B365					B374		
Gew%	1A-1	1A-7	1B-1	1B-9	1C-5	1-6	1-7	2-3
SiO ₂	55.56	54.22	53.35	53.85	55.17	51.94	51.79	50.55
Al ₂ O ₃	0.11	0.11	0.13	0.13	0.05	0.16	0.73	1.24
TiO ₂	0.02	0.03	0.00	0.00	0.05	0.09	0.00	0.12
MnO	0.20	0.48	0.46	0.46	0.21	0.85	0.78	1.07
FeO	0.78	7.10	6.72	3.52	0.91	11.18	12.64	14.46
MgO	18.31	13.93	14.10	16.48	18.29	11.41	10.58	9.05
CaO	26.53	26.00	24.18	25.54	26.54	25.25	25.31	24.89
Na ₂ O	0.05	0.08	0.20	0.01	0.04	0.01	0.03	0.18
K ₂ O	0.06	0.05	0.04	0.06	0.01	0.08	0.00	0.00
Summe	101.62	102.00	99.18	100.05	101.27	100.97	101.86	101.56
Si	1.98	1.99	2.00	1.98	1.98	1.97	1.95	1.93
Al	0.01	0.00		0.01	0.00	0.01	0.03	0.06
Al			0.01					
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03	0.02	0.03
Fe	0.02	0.22	0.21	0.11	0.03	0.35	0.40	0.46
Mg	0.98	0.76	0.79	0.90	0.98	0.64	0.60	0.52
Ca	1.01	1.02	0.97	1.01	1.02	1.02	1.02	1.02
Na	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Z	1.99	1.99	2.00	1.99	1.98	1.98	0.98	1.99
Y	1.00	0.99	1.02	1.02	1.01	1.02	1.02	1.01
X	1.01	1.02	0.98	1.01	1.02	1.02	1.02	1.03
XFe	0.02	0.22	0.21	0.10	0.02	0.35	0.40	0.47

OLIVIN

OLIVIN E307										E302						E309b					
Gew%		2-4	2-6	3-1	3-2	E302					2A-6	2A-11	5-2	5-4	1-5	3-4	3-7	5-3			
SiO ₂		41.26	41.35	42.01	42.07	42.29	42.44	42.35	42.01	42.43	42.35	42.43	42.35	42.45	42.56						
Al ₂ O ₃		0.00	0.00	0.01	0.05	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00						
TiO ₂		0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.04	0.08	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04						
MnO		4.87	4.60	4.92	5.07	3.77	3.50	2.95	3.03	3.17	3.00	3.17	3.00	3.93	3.45						
FeO		4.87	4.60	4.92	5.07	3.77	3.50	2.95	3.03	3.17	3.00	3.17	3.00	3.93	3.45						
MgO		53.53	53.69	53.58	52.82	53.92	54.61	54.60	55.74	53.41	53.22	53.41	53.22	52.70	54.16						
CaO		0.09	0.08	0.17	0.19	0.00	0.00	0.00	0.08	0.23	0.10	0.10	0.15	0.31	0.09						
Na ₂ O		0.00	0.00	0.04	0.06	0.01	0.00	0.07	0.00	0.04	0.00	0.09	0.04	0.00	0.02						
K ₂ O		0.00	0.00	0.04	0.02	0.00	0.04	0.00	0.05	0.04	0.05	0.04	0.06	0.07	0.08						
Summe		100.05	100.00	100.95	100.51	100.26	100.89	100.33	101.16	99.56	100.15	99.70	100.73								
Si		0.99	0.99	1.00	1.00	1.01	1.00	1.00	0.99	1.01	1.01	1.01	1.02	1.01							
Mg		1.91	1.92	1.90	1.88	1.91	1.92	1.93	1.96	1.90	1.89	1.88	1.91								
Fe		0.10	0.09	0.10	0.10	0.08	0.07	0.06	0.06	0.06	0.08	0.08	0.08	0.07							
Mn		0.01	0.01	0	0	0.01	0.01	0	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0							
Ca		0	0	0.01	0.01	0	0	0	0.01	0	0	0	0.01	0.01	0						
XFe		0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03						

OLIVIN E315										E217								
Gew%		3-1	4	5	7-1	E375					375-3	375-4	375-6	375-7	1	3	6	8
SiO ₂		42.19	41.43	42.24	42.22	42.48	42.97	42.49	42.41	43.29	42.74	43.53	42.62					
Al ₂ O ₃		0.00	0.03	0.00	0.08	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00					
TiO ₂		0.02	0.02	0.00	0.03	0.00	0.02	0.06	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00					
MnO		0.11	0.08	0.06	0.07	0.07	0.03	0.10	0.10	0.01	0.02	0.08	0.05					
FeO		2.08	2.09	1.93	1.84	0.97	0.89	0.94	0.87	0.32	0.24	0.24	0.22					
MgO		54.29	54.85	54.95	54.30	55.96	57.64	57.88	57.84	56.30	56.23	56.43	56.62					
CaO		0.12	0.03	0.03	0.09	0.05	0.03	0.00	0.09	0.22	0.13	0.23	0.10					
Na ₂ O		0.04	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00					
K ₂ O		0.03	0.06	0.05	0.01	0.06	0.04	0.03	0.03	0.00	0.04	0.05	0.04					
Summe		98.89	98.59	99.31	98.64	99.60	101.66	101.50	101.36	100.16	99.46	100.60	99.66					
Si		1.01	1.00	1.01	1.01	1.00	1.00	0.99	0.99	1.01	1.01	1.01	1.00					
Mg		1.93	1.96	1.95	1.94	1.97	1.99	2.00	2.00	0.01	0.01	0.01	0.01					
Fe		0.04	0.04	0.04	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	1.96	1.98	1.96	1.99					
Ca										0.01	0.00	0.01	0.00					
XFe		0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00					

OLIVIN
SPINELL

OLIVIN h B312

Gew%	-1	-2	-3	-4
SiO ₂	42.19	41.79	41.36	42.28
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.01
MnO	0.02	0.06	0.03	0.01
FeO	1.65	1.73	1.69	1.80
MgO	55.29	54.64	54.96	54.77
CaO	0.06	0.13	0.12	0.17
Na ₂ O	0.03	0.02	0.04	0.02
K ₂ O	0.02	0.05	0.04	0.04
Summe	99.56	98.43	98.25	99.09
Si	1.00	1.00	1.00	1.01
Mg	1.96	1.95	1.97	1.94
Fe	0.03	0.04	0.03	0.04
Mn				
Ca				0.01
XFe	0.02	0.02	0.02	0.02

SPINELL B375

Gew%	-9	-10	-12	-13
Al ₂ O ₃	70.68	70.55	70.35	70.89
TiO ₂	0.22	0.13	0.24	0.13
MnO	0.06	0.05	0.04	0.06
FeO	2.96	3.00	2.78	3.02
MgO	26.09	26.26	26.14	26.11
Cr ₂ O ₃	0.09	0.06	0.03	0.04
Summe	100.11	100.04	99.58	100.25
Al	2.00	2.00	2.00	2.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.06	0.06	0.06	0.06
Mg	0.93	0.94	0.94	0.93
XFe	0.06	0.06	0.06	0.06

CHLORIT

CHLORIT B309			B312		B315	
Gew%	3-7	7B-5	10	25	26	
SiO ₂	36.50	37.91	33.84	31.98	29.42	
Al ₂ O ₃	15.54	13.38	14.24	19.49	21.41	
TiO ₂	0.06	0.77	0.07	0.00	0.15	
MnO	0.16	0.01	0.00	0.04	0.06	
FeO	2.22	1.34	0.97	0.08	0.76	
MgO	31.41	32.89	34.90	32.96	32.72	
CaO	0.50	0.21	0.01	0.05	0.13	
Na ₂ O	1.69	1.00	0.00	0.03	0.00	
K ₂ O	1.26	2.27	0.03	0.05	0.01	
Summe	89.34	89.80	84.09	85.43	84.66	
Si	6.71	6.92	6.50	6.04	5.62	
Al	1.29	2.08	1.50	1.96	2.38	
Al	2.08	0.80	1.72	2.38	2.44	
Ti	0.00	0.11	0.01	0.00	0.02	
Mn	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	
Fe	0.34	0.20	0.16	0.13	0.12	
Mg	8.61	8.95	9.99	9.27	9.32	
Ca	0.10	0.04	0.00	0.00	0.03	
Na	0.60	0.35	0.00	0.01	0.00	
K	0.29	0.53	0.01	0.01	0.00	
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	
Y	12.02	10.96	11.89	11.80	11.94	
XFe	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	

CHLORIT B353a			B374			B201		
Gew%	7-1	8-2	2-6	3b-4	3b-5	21	22	27
SiO ₂	27.08	25.60	26.84	27.68	28.00	29.21	30.65	29.97
Al ₂ O ₃	21.94	20.06	20.42	21.65	21.02	20.38	18.83	18.34
TiO ₂	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.12	0.01	0.04
MnO	0.18	0.13	0.44	0.45	0.38	0.03	0.05	0.01
FeO	22.90	19.01	22.38	22.08	22.73	8.78	8.18	9.23
MgO	17.59	18.17	18.00	18.63	18.43	27.63	28.17	27.94
CaO	0.06	0.11	0.00	0.00	0.00	0.02	0.24	0.00
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02
K ₂ O	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Summe	89.74	83.12	88.09	90.50	90.56	86.17	86.12	85.58
Si	5.47	5.52	5.54	5.53	5.60	5.71	5.97	5.92
Al	2.53	2.48	2.46	2.47	2.40	2.29	2.03	2.08
Al	2.70	2.61	2.51	2.62	2.56	2.41	2.29	2.19
Ti			0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
Mn	0.03	0.02	0.08	0.08	0.06	0.00	0.00	0.00
Fe	3.87	3.43	3.86	3.69	3.80	1.44	1.33	1.52
Mg	5.30	5.84	5.54	5.54	5.50	8.05	8.18	8.22
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Y	11.90	11.90	11.99	11.93	11.92	11.92	11.80	11.93
XFe	0.42	0.37	0.41	0.40	0.41	0.15	0.14	0.16

HELLGLIMMER
(Phlogopit)

GLIMMER B201				B394				B307
Gew%	23	24	25	-1	-2	-3	-7	-2
SiO ₂	41.83	41.70	42.45	51.32	50.80	49.52	48.01	40.60
Al ₂ O ₃	15.31	15.27	14.55	27.19	28.56	28.58	30.48	14.63
TiO ₂	0.67	0.72	0.79	1.20	1.02	1.20	1.07	0.77
MnO	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
FeO	6.96	7.59	8.12	2.63	2.54	2.43	2.66	1.59
MgO	21.10	21.52	20.34	3.57	3.58	3.34	2.49	26.61
CaO	0.03	0.04	0.00	0.00	0.08	0.00	0.11	0.33
Na ₂ O	0.08	0.14	0.01	0.08	0.11	0.08	0.22	2.05
K ₂ O	8.84	8.87	8.78	11.04	11.33	11.16	11.29	6.72
Summe	94.85	95.86	95.29	97.03	98.03	96.31	96.33	93.35
Si	5.95	5.89	6.04	6.75	6.63	6.58	6.40	5.73
Al	2.05	2.11	1.96	1.25	1.37	1.42	1.60	2.27
Al	0.51	0.43	0.48	2.97	3.03	3.06	3.19	0.16
Ti	0.07	0.08	0.08	0.12	0.10	0.12	0.11	0.08
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.83	0.90	0.97	0.29	0.28	0.27	0.30	0.19
Mg	4.47	4.53	4.31	0.70	0.70	0.66	0.49	5.60
Ca	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.05
Na	0.02	0.04	0.00	0.02	0.03	0.02	0.06	0.56
K	1.60	1.60	1.63	1.85	1.89	1.89	1.92	1.21
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Y	5.88	5.94	5.84	4.08	4.11	4.11	4.09	6.03
X	1.62	1.65	1.63	1.87	1.93	1.91	2.00	1.82
Mg:Fe	> 2:1	> 2:1	> 2:1	> 2:1	> 2:1	> 2:1	> 2:1	> 2:1

GLIMMERB309b		CHLORIT B353b				B396	
Gew%	1-7	Gew%	2B-5	2b-6	2C-4	-2	-3
SiO ₂	42.39	SiO ₂	26.85	28.11	27.83	31.58	30.62
Al ₂ O ₃	13.35	Al ₂ O ₃	20.41	20.26	20.36	21.67	21.27
TiO ₂	0.17	TiO ₂	0.17	0.01	0.00	0.07	0.04
MnO	0.02	MnO	0.18	0.24	0.14	0.01	0.04
FeO	1.58	FeO	22.25	21.54	22.35	6.34	6.29
MgO	28.30	MgO	16.60	18.39	18.43	29.66	29.75
CaO	0.12	CaO	0.00	0.06	0.03	0.02	0.02
Na ₂ O	2.01	Na ₂ O	0.03	0.00	0.00	0.07	0.01
K ₂ O	5.26	K ₂ O	0.10	0.03	0.01	0.05	0.01
Summe	94.21	Summe	86.58	88.64	89.34	89.46	88.06
Si	5.89	Si	5.63	5.71	5.64	5.85	5.77
Al	2.11	Al	2.37	2.29	2.36	2.15	2.23
Al	0.08	Al	2.67	2.57	2.51	2.58	2.49
Ti	0.02	Ti					
Mn	0.00	Mn	0.03	0.04	0.02		
Fe	0.18	Fe	3.90	3.66	3.82		
Mg	5.86	Mg	5.18	5.57	5.57	0.98	0.99
Ca	0.02	Ca				8.19	8.36
Na	0.54	Na				0.00	0.00
K	1.11					0.02	0.00
Z	8.00	Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Y	6.14	Y	11.78	11.84	11.92	11.59	11.84
X	1.67						
XFe		XFe	0.43	0.40	0.41	0.11	0.11
Mg:Fe	> 2:1						

CALCIT	B200										
GeV%	20-1.1	20-3.1	20-4.1	20-5.2	20-6.2	20-7.2	20-8.2	20-9.2	20-10.2	21-1.1	21-3.2
CaCO ₃	96.144	99.328	97.419	95.911	96.990	94.638	95.939	96.325	97.360	97.326	100.267
MgCO ₃	2.060	1.655	1.636	1.918	1.583	1.891	1.939	2.094	1.125	2.242	0.711
FeCO ₃	1.147	1.217	1.077	2.211	1.359	1.382	1.311	1.030	1.159	2.220	0.935
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	99.351	102.200	100.132	100.039	99.933	97.911	99.189	99.449	99.645	101.790	101.914
Mol%											
X _{Ca}	0.965	0.971	0.971	0.958	0.969	0.965	0.965	0.966	0.977	0.955	0.984
X _{Mg}	0.025	0.019	0.019	0.023	0.019	0.023	0.023	0.025	0.013	0.026	0.009
X _{Fe}	0.010	0.010	0.009	0.019	0.012	0.012	0.011	0.009	0.010	0.019	0.006
X _{Mn}	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	405	370	370	410	370	410	410	400	320	420	270

CALCIT B200											
Gen ₀	21-4.2	21-5.2	21-7.2	22-1.1	22-2.1	22-3.1	22-4.2	22-5.2	22-7.2	22-8.2	22-9.2
CaCO ₃	100.649	98.920	96.910	98.365	99.623	99.341	98.431	95.636	95.780	97.085	96.728
MgCO ₃	1.217	1.165	1.535	1.272	1.330	1.054	1.556	1.500	3.115	1.454	1.726
FeCO ₃	0.701	0.984	1.101	0.964	1.300	1.179	0.871	0.984	1.424	1.330	1.350
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	102.568	101.058	99.547	100.601	102.251	101.574	100.858	98.119	100.319	99.873	99.803
Mol ₀ kg											
X _{Ca}	0.980	0.978	0.972	0.977	0.974	0.978	0.974	0.973	0.951	0.971	0.968
X _{Mg}	0.014	0.014	0.018	0.015	0.015	0.012	0.018	0.018	0.037	0.017	0.020
X _{Fe}	0.006	0.008	0.010	0.008	0.011	0.010	0.007	0.009	0.012	0.012	0.012
X _{Mn}	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	320	320	360	340	340	320	360	360	470	360	380

CALCIT	B200				B220							
GeV	22-10.2	22-11.2	22-25.6		21-1	21-2	21-3	21-4	21-5	21-6	21-7	21-9
CaCO ₃	97.581	98.593	96.352		95.427	96.073	94.318	95.186	96.541	94.961	95.082	97.069
MgCO ₃	1.832	1.178	1.671		3.924	4.085	4.075	4.154	3.508	4.301	3.895	3.443
FeCO ₃	1.426	0.905	1.219		0.916	1.542	1.334	1.042	1.035	1.103	1.216	1.303
MnCO ₃	---	---	---		---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	100.839	100.675	99.242		100.267	101.700	99.727	100.382	101.084	100.365	100.193	101.815
Mol.fg.												
Xca	0.966	0.978	0.969		0.946	0.940	0.940	0.942	0.950	0.940	0.944	0.949
Xmg	0.022	0.014	0.020		0.046	0.047	0.048	0.049	0.041	0.051	0.046	0.040
Xfe	0.012	0.008	0.011		0.008	0.013	0.011	0.009	0.009	0.009	0.010	0.011
Xmn	---	---	---		---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	390	330	380		510	520	520	520	520	530	520	485

Calcit	D225										
GeW%	21-11	21-12	21-13	21-14	21-15	21-16	21-17	21-18	21-19	21-20	21-10
CaO	96.819	98.372	96.773	95.223	95.030	95.757	97.149	97.237	97.094	95.987	95.466
MgO	3.223	1.906	3.200	3.596	41.225	2.481	2.928	3.267	2.966	2.962	2.926
FeO	0.992	1.274	1.446	1.532	0.811	1.214	0.953	1.071	1.280	1.377	1.603
MnO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	101.034	101.551	101.419	100.351	100.667	99.452	101.031	101.575	101.342	100.326	99.997
Mol/kg											
Xca	0.954	0.967	0.950	0.945	0.944	0.960	0.958	0.953	0.954	0.953	0.932
Xmg	0.038	0.022	0.037	0.042	0.049	0.030	0.034	0.038	0.035	0.035	0.025
Xfe	0.008	0.011	0.012	0.013	0.007	0.011	0.008	0.009	0.011	0.012	0.014
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	470	390	470	500	520	440	450	470	460	460	460

Proben B220, B223b, B307

B220										
Gew%	21-21	21-22	21-33	21-24	21-25	21-27	21-28	10-1	10-2	10-5
CaCO ₃	97.556	95.946	94.308	94.477	96.655	54.377	54.777	92.168	98.598	95.448
MgCO ₃	2.477	3.472	3.985	3.740	3.556	41.302	40.852	5.830	1.793	3.648
FeCO ₃	0.797	1.624	1.446	1.134	1.488	4.367	4.283	3.130	1.217	2.275
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	100.829	101.042	99.739	99.351	101.699	100.045	99.912	101.128	101.609	101.372
Molkg										
Xca	0.964	0.946	0.940	0.946	0.946	1.015	1.024	0.905	0.969	0.938
Xmg	0.029	0.041	0.047	0.044	0.041	0.915	0.907	0.068	0.021	0.043
Xfe	0.007	0.014	0.012	0.010	0.013	0.070	0.069	0.027	0.010	0.019
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	420	480	520	500	480			600	380	510

CALCIT B220								DOLOMIT	CALCIT B223b		
Gew%	22-6	22-7	22-9	22-10	22-11	22-12	22-15	22-13	Gew%	20-1	20-2
CaCO ₃	95.325	95.668	96.619	96.937	97.497	97.644	99.683	54.770	CaCO ₃	89.907	96.403
MgCO ₃	2.958	4.198	3.656	3.688	3.391	3.307	1.798	40.739	MgCO ₃	9.338	3.809
FeCO ₃	0.951	0.977	1.192	1.126	0.909	1.222	0.448	4.370	FeCO ₃	0.048	0.266
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	MnCO ₃	---	---
Summe	99.234	100.843	101.467	101.750	101.797	102.173	101.918	99.879	Summe	98.993	100.478
Molkg									Molkg		
Xca	0.957	0.943	0.947	0.948	0.953	0.951	0.975	1.025	Xca	0.890	0.953
Xmg	0.035	0.049	0.043	0.043	0.039	0.038	0.021	0.905	Xmg	0.110	0.045
Xfe	0.008	0.008	0.010	0.010	0.008	0.010	0.021	0.071	Xfe	0.000	0.002
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	Xmn	---	---
Temp	450	520	500	500	470	470	410		Temp	590	510

CALCIT B223b											
Gew%	20-3	20-4	20-5	20-6	20-8	20-9	20-11	20-12	20-13	20-14	20-15
CaCO ₃	96.342	96.134	99.323	94.859	95.455	93.030	95.825	96.071	96.287	96.657	94.659
MgCO ₃	4.508	4.098	1.912	4.610	4.114	6.721	3.859	4.378	4.123	4.458	5.127
FeCO ₃	0.348	0.168	0.382	0.398	0.508	0.000	0.000	0.063	0.035	0.166	0.132
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	101.198	100.399	101.617	99.868	100.078	99.751	99.684	100.512	100.445	101.280	99.918
Molkg											
Xca	0.945	0.951	0.974	0.042	0.947	0.921	0.954	0.948	0.951	0.947	0.939
Xmg	0.052	0.048	0.022	0.054	0.048	0.079	0.046	0.051	0.048	0.052	0.060
Xfe	0.001	0.001	0.003	0.003	0.004	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	530	520	360	540	520	610	510	530	520	530	560

CALCIT B307											
Gew%	0-1	0-2	0-3	0-4	1-14	1-14b	2-6	2-9	2-10	21-1	21-2
CaCO ₃	91.936	92.376	91.854	96.631	95.778	95.041	92.427	95.035	93.748	94.161	91.545
MgCO ₃	6.816	7.073	6.460	3.952	4.140	3.920	5.989	6.015	7.299	5.340	6.876
FeCO ₃	0.185	0.282	0.113	0.173	0.158	0.090	0.147	0.261	0.206	0.000	1.153
MnCO ₃	0.016	0.159	0.215	0.039	0.277	0.128	0.245	0.203	0.122	---	---
Summe	98.954	99.890	98.643	100.794	100.353	99.179	98.810	101.513	101.375	99.502	99.573
Molkg											
Xca	0.917	0.913	0.920	0.952	0.947	0.952	0.925	0.926	0.913	0.937	0.909
Xmg	0.081	0.083	0.077	0.046	0.049	0.047	0.071	0.070	0.084	0.063	0.081
Xfe	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.000	0.010
Xmn	0.000	0.001	0.002	0.000	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	---	---
Temp	620	630	610	510	520	515	595	590	630	570	620

Probe B307

CALCIT B307

Gew%	2-11	2-14	2-16w	2-17	3-10	3-11	3-13	3-14	3-15	3-22w	3-23w
CaCO ₃	92.841	93.050	92.167	92.122	94.951	94.404	94.344	92.874	93.157	92.267	92.536
MgCO ₃	5.709	5.314	6.397	6.044	4.171	4.742	4.096	7.448	7.420	6.431	6.332
FeCO ₃	0.271	0.192	0.269	0.368	0.147	0.240	0.326	0.266	0.252	0.265	0.336
MnCO ₃	0.177	0.220	0.175	0.206	0.316	0.100	0.060	0.156	0.286	0.224	0.282
Summe	98.998	98.776	99.005	98.739	99.585	99.487	98.826	100.743	101.118	99.186	99.488
Molkg											
Xca	0.928	0.933	0.920	0.923	0.947	0.941	0.948	0.910	0.909	0.920	0.920
Xmg	0.068	0.063	0.076	0.072	0.049	0.056	0.049	0.087	0.086	0.076	0.075
Xfe	0.002	0.002	0.002	0.003	0.001	0.002	0.003	0.001	0.002	0.002	0.003
Xmn	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002
Temp	585	570	610	595	520	550	520	635	630	610	610

CALCIT B307

Gew%	3-24	3-25	6-31	6-32	16	16b	16c	21-3	21-6	21-7	22-1
CaCO ₃	91.249	92.477	91.913	93.854	93.557	92.101	94.105	94.440	95.091	95.000	96.221
MgCO ₃	6.309	5.927	6.224	5.038	6.676	8.445	6.366	5.412	6.008	6.016	4.654
FeCO ₃	0.187	0.245	0.248	0.102	0.131	0.358	0.135	0.358	0.329	0.000	0.389
MnCO ₃	0.292	0.365	0.148	0.172	0.177	0.164	0.387	---	---	---	---
Summe	98.037	99.014	98.533	99.230	100.540	101.068	100.994	100.210	101.428	101.016	101.264
Molkg											
Xca	0.920	0.924	0.922	0.938	0.919	0.898	0.922	0.933	0.928	0.930	0.943
Xmg	0.076	0.070	0.074	0.060	0.078	0.098	0.074	0.064	0.070	0.070	0.054
Xfe	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.008	0.000	0.003
Xmn	0.003	0.003	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	---	---	---	---
Temp	610	590	600	565	615	660	605	570	590	590	540

CALCIT B307

Gew%	22-2	22-7	22-8	22-11	22-12	22-14	22-15	22-16	22-17	22-19	23-1
CaCO ₃	91.161	95.591	85.630	94.820	95.161	97.006	94.834	95.411	94.881	94.249	94.376
MgCO ₃	6.949	4.610	12.134	4.570	5.018	3.349	5.043	4.531	5.834	4.922	4.294
FeCO ₃	0.813	0.514	1.840	1.577	0.250	0.000	0.859	0.813	0.859	0.577	0.703
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	98.923	100.715	99.604	100.968	100.429	100.355	100.737	100.754	101.574	99.748	99.373
Molkg											
Xca	0.911	0.942	0.843	0.933	0.939	0.961	0.934	0.940	0.925	0.937	0.943
Xmg	0.082	0.054	0.142	0.053	0.059	0.039	0.059	0.053	0.068	0.058	0.051
Xfe	0.007	0.004	0.016	0.013	0.002	0.000	0.007	0.007	0.007	0.005	0.006
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	620	540	755	540	560	435	560	540	590	560	530

CALCIT B307

Gew%	23-2	23-3	23-7	23-8	23-9	23-10	23-12	23-14	23-15	23-17	23-18
CaCO ₃	93.758	88.646	93.692	96.806	94.952	95.759	92.486	95.413	93.703	94.176	93.555
MgCO ₃	5.727	9.967	5.001	3.920	5.503	5.062	5.512	5.169	5.476	5.656	6.533
FeCO ₃	1.519	1.076	0.500	0.685	0.626	1.184	0.561	0.437	1.077	0.593	1.063
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	101.004	99.689	99.103	101.412	101.081	102.004	98.558	101.018	100.256	100.425	101.150
Molkg											
Xca	0.920	0.874	0.936	0.949	0.931	0.932	0.929	0.936	0.927	0.929	0.915
Xmg	0.067	0.117	0.059	0.046	0.064	0.058	0.086	0.060	0.064	0.066	0.076
Xfe	0.013	0.009	0.004	0.006	0.005	0.010	0.005	0.004	0.009	0.005	0.009
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	590	710	560	510	575	555	580	560	570	580	610

Proben B307, B309

CALCIT	B307					Dolomit B307					
Gew%	24-1	24-2	24-4	25-2	25-4	1-15	2-12	2-12b	2-13	2-14	2-15
CaCO ₃	95.048	97.081	95.189	96.608	97.504	51.897	52.616	53.748	55.856	56.890	56.308
MgCO ₃	5.056	3.041	5.242	3.811	4.033	44.369	43.369	44.357	43.520	43.106	44.401
FeCO ₃	0.593	0.000	0.485	0.468	0.405	1.821	0.116	0.775	0.945	0.740	0.719
MnCO ₃	---	---	---	---	---	0.170	2.329	0.249	0.212	0.191	0.249
Summe	101.617	100.123	100.917	100.887	101.942	98.058	98.511	99.130	100.503	100.927	101.677
MolHg											
Xca	0.927	0.964	0.935	0.951	0.950	0.975	0.990	1.002	1.029	1.045	1.025
Xmg	0.064	0.036	0.061	0.045	0.047	0.993	0.969	0.981	0.952	0.940	0.960
Xfe	0.009	0.000	0.004	0.004	0.003	0.030	0.038	0.013	0.015	0.012	0.011
Xmn	---	---	---	---	---	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.004
Temp	570	475	560	510	520						

DOLOMIT	B307										
gew%	3-16	3-21	3-24	6-31	6-33	22-21	23-5	23-6	23-16	24-3	25-1
CaCO ₃	52.170	55.369	55.867	54.003	55.139	55.503	54.661	55.164	56.033	52.471	55.357
MgCO ₃	44.474	43.656	43.859	43.911	44.329	40.162	41.371	42.124	41.525	41.584	40.942
FeCO ₃	0.164	1.000	0.774	0.813	1.258	2.544	1.948	1.850	2.196	5.962	2.024
MnCO ₃	1.524	0.243	0.106	0.173	0.156	---	---	---	---	---	---
Summe	98.332	100.268	100.606	98.901	100.891	98.209	97.980	99.137	99.755	100.016	98.322
MolHg											
Xca	0.980	1.023	1.027	1.009	1.012	1.053	1.037	1.033	1.045	0.981	1.047
Xmg	0.992	0.957	0.957	0.974	0.966	0.905	0.931	0.937	0.919	0.923	0.920
Xfe	0.003	0.016	0.012	0.013	0.020	0.042	0.032	0.030	0.035	0.096	0.033
Xmn	0.025	0.004	0.004	0.003	0.003	---	---	---	---	---	---
Temp											

CALCIT	B309										
gew%	2-1	2-2	2-5	2-6	2-7	2-10	4-1	4-3	4-4	4-25	4-26
CaCO ₃	97.276	95.589	95.048	96.844	96.557	97.431	98.111	97.024	97.031	96.990	93.987
MgCO ₃	3.286	4.384	5.125	3.774	4.476	2.710	3.690	4.159	4.045	4.234	6.047
FeCO ₃	0.261	0.000	0.245	0.000	0.292	0.068	0.000	0.263	0.000	0.392	0.205
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	100.823	99.974	100.418	100.617	101.325	100.209	101.800	101.456	101.077	101.616	100.239
MolHg											
Xca	0.959	0.948	0.938	0.956	0.946	0.967	0.953	0.949	0.953	0.948	0.927
Xmg	0.038	0.052	0.060	0.044	0.052	0.032	0.043	0.048	0.047	0.049	0.071
Xfe	0.002	0.000	0.002	0.000	0.002	0.001	0.000	0.002	0.000	0.003	0.002
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	480	530	555	505	530	450	500	520	515	520	595

CALCIT	B309											
gew%	4-5	4-6	4-7	4-8	4-9	4-10	4-11	4-12	4-13	4-14	4-15	4-16
CaCO ₃	92.755	95.459	94.201	93.974	89.410	95.770	94.220	97.017	96.210	95.104	95.109	95.127
MgCO ₃	6.639	4.621	4.458	6.300	11.310	5.349	4.755	4.874	4.472	5.223	4.547	5.334
FeCO ₃	0.000	0.000	0.284	0.664	0.840	0.147	0.000	0.595	0.195	0.274	0.197	0.645
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	99.394	100.080	98.942	100.939	101.561	101.265	98.975	102.486	100.878	100.601	99.853	101.106
MolHg												
Xca	0.922	0.946	0.945	0.921	0.863	0.937	0.943	0.939	0.946	0.937	0.945	0.932
Xmg	0.078	0.054	0.053	0.073	0.130	0.062	0.057	0.056	0.052	0.061	0.054	0.062
Xfe	0.000	0.000	0.002	0.006	0.007	0.001	0.000	0.005	0.002	0.002	0.002	0.005
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	615	540	535	600	720	570	550	545	530	565	540	570

Proben B309, B309b

CALCIT	B309										
Gew%	4-17	4-18	4-19	4-20	4-21	4-22	4-23	4-24	4-27	4-28	4-29
CaCO ₃	96.598	95.670	96.428	95.521	95.725	92.709	95.623	93.995	89.783	92.377	94.500
MgCO ₃	4.669	4.928	4.353	5.035	4.215	5.882	4.412	3.914	9.158	7.737	5.767
FeCO ₃	0.000	0.010	0.274	0.342	0.000	0.000	0.137	0.481	0.373	0.000	0.332
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	101.266	100.607	101.055	100.898	99.940	98.591	100.172	98.390	99.314	100.114	100.598
Mol%											
Xca	0.946	0.942	0.947	0.938	0.950	0.930	0.947	0.949	0.889	0.910	0.930
Xmg	0.054	0.058	0.051	0.059	0.050	0.070	0.052	0.047	0.108	0.090	0.067
Xfe	0.000	0.000	0.002	0.003	0.000	0.000	0.001	0.004	0.003	0.000	0.003
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	540	555	530	560	525	590	530	515	690	640	580

CALCIT	B309										
Gew%	4-30	4-31	4-32	4-33	4-34	4-35	4-36	4-37	4-38	4-39	4-40
CaCO ₃	94.470	94.320	90.524	94.277	91.957	94.000	94.570	93.503	91.860	93.890	92.241
MgCO ₃	5.317	5.332	8.256	6.139	6.355	5.690	5.924	6.022	6.183	6.392	6.357
FeCO ₃	0.000	0.313	0.166	0.784	0.550	0.108	0.000	0.127	0.481	0.392	0.971
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	99.787	99.965	98.946	101.200	98.862	99.798	100.494	99.652	98.544	100.674	99.569
Mol%											
X _{Ca}	0.937	0.935	0.901	0.922	0.920	0.932	0.931	0.928	0.922	0.922	0.917
X _{Mg}	0.063	0.063	0.098	0.071	0.075	0.067	0.069	0.071	0.074	0.075	0.075
X _{Fe}	0.000	0.003	0.001	0.007	0.005	0.001	0.000	0.001	0.004	0.003	0.008
X _{Mn}	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	565	565	660	595	610	580	590	595	605	610	610

CALCIT	B309										DOLMIT
Gew%	4-41	4-42	4-43	4-44	4-45	4-46	4-47	4-48	4-49	4-50	2-2
CaCO ₃	92.207	92.596	93.164	95.029	94.300	95.861	92.860	94.454	94.838	95.293	54.571
MgCO ₃	7.340	5.646	5.577	5.407	5.836	5.271	5.257	4.508	5.211	4.658	43.395
FeCO ₃	0.363	0.000	0.490	0.832	0.508	0.147	0.245	0.645	0.500	0.373	0.992
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	99.910	98.242	99.231	101.268	100.643	101.278	98.362	99.607	100.548	100.313	58.958
Mol%											
X _{Ca}	0.911	0.933	0.930	0.930	0.928	0.938	0.935	0.941	0.935	0.942	1.021
X _{Mg}	0.086	0.067	0.066	0.063	0.068	0.061	0.063	0.053	0.061	0.055	0.963
X _{Fe}	0.003	0.000	0.004	0.007	0.004	0.001	0.002	0.006	0.004	0.003	0.016
X _{Mn}	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	630	580	580	565	590	565	565	535	565	545	

COLONIT	B309	B309b CALCIT									
Gew%	2-8	2-5	2-6	2-7	3-3	3-4	3-7	3-8	3-9	3-14	3-11
CaCO ₃	55.332	90.528	96.732	96.669	96.667	95.518	93.237	95.404	94.788	90.606	56.328
MgCO ₃	43.132	9.168	3.675	3.820	5.192	5.060	5.773	5.288	5.807	7.578	41.548
FeCO ₃	1.159	0.874	0.311	0.140	0.000	0.389	0.378	0.750	0.689	0.830	1.648
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	99.623	100.570	100.718	100.629	101.859	100.966	99.368	101.441	101.283	99.015	99.524
Mol%											
Xca	1.029	0.886	0.954	0.954	0.940	0.938	0.929	0.932	0.927	0.903	1.052
Xmg	0.952	0.107	0.043	0.045	0.060	0.059	0.068	0.061	0.067	0.090	0.921
Xfe	0.019	0.007	0.003	0.001	0.000	0.003	0.003	0.006	0.006	0.007	0.026
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp		685	500	510	565	560	585	565	580	640	

Proben B309b, B312

B309b

Gew%	3-12	3-13	3-19	3-20	3-15	3-16	3-17	3-18	2-1	2-2	2-3
CaCO ₃	55.016	56.615	56.399	55.824	82.423	92.637	95.564	95.289	55.014	54.736	55.992
MgCO ₃	42.893	42.107	42.214	42.132	15.870	5.890	5.179	5.834	43.766	43.538	43.379
FeCO ₃	2.217	1.663	0.774	1.153	0.979	0.124	0.593	0.000	0.199	1.974	1.501
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	100.127	100.384	99.387	99.109	99.272	98.652	101.337	101.123	100.765	100.247	100.872
Molkg.											
Xca	1.020	1.048	1.052	1.045	0.807	0.929	0.935	0.932	1.012	1.012	1.029
Xmg	0.944	0.925	0.935	0.936	0.184	0.070	0.060	0.068	0.956	0.956	0.947
Xfe	0.036	0.027	0.012	0.019	0.008	0.001	0.005	0.000	0.032	0.032	0.024
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	820 590 565 585										

B309b

Gew%	2-4	2-8	2-9	1-1	1-3	1-4	1-5	1-7	4-1	4-2	5-2
CaCO ₃	56.765	55.000	46.222	89.445	88.461	90.169	87.672	91.536	90.740	89.575	88.463
MgCO ₃	43.136	44.188	51.327	9.134	10.692	8.855	10.568	8.728	9.381	8.504	10.219
FeCO ₃	1.200	1.217	2.486	0.174	0.132	0.097	0.131	0.155	0.035	0.310	0.224
MnCO ₃	---	---	---	0.000	0.000	0.070	0.162	0.000	0.037	0.164	0.013
Summe	101.101	100.405	100.038	98.752	99.308	99.191	98.563	100.424	100.263	98.552	98.919
Molkg.											
Xca	1.042	1.014	0.846	0.891	0.874	0.894	0.872	0.897	0.890	0.895	0.878
Xmg	0.939	0.967	1.115	0.108	0.125	0.104	0.125	0.102	0.109	0.101	0.121
Xfe	0.019	0.019	0.039	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.003	0.001
Xmn	---	---	---	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
Temp	690 725 680 725 670 690 670 720										

B312

Gew%	5-1	8-1	8-2	8-3	8-4	8-6	8-7	8-9	8-9b	8-10	8-11
CaCO ₃	89.072	93.327	89.316	90.616	88.199	90.671	85.960	90.275	89.114	88.313	89.989
MgCO ₃	8.996	6.533	9.385	8.998	10.096	9.521	13.477	10.395	9.934	11.092	8.320
FeCO ₃	0.000	0.177	0.166	0.113	0.116	0.119	0.121	0.084	0.145	0.158	0.096
MnCO ₃	0.113	0.000	0.086	0.096	0.099	0.018	0.000	0.032	0.094	0.047	0.000
Summe	98.183	100.038	98.953	99.822	98.556	100.329	99.494	100.786	99.307	99.610	96.404
Molkg.											
Xca	0.892	0.922	0.887	0.893	0.878	0.888	0.842	0.879	0.881	0.869	0.900
Xmg	0.107	0.076	0.111	0.105	0.119	0.111	0.157	0.120	0.117	0.130	0.099
Xfe	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Xmn	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Temp	690	610	690	680	710	690	780	720	710	730	670

B312

Gew%	15c	15e	15f	15h	15i	15k	Y-18	X-13	20-1	20-2	20-3
CaCO ₃	88.966	87.686	87.142	88.170	91.687	88.782	96.749	87.563	92.618	92.370	93.060
MgCO ₃	8.933	11.265	11.282	9.929	9.709	9.314	3.316	10.477	8.806	7.557	7.773
FeCO ₃	0.111	0.090	0.068	0.187	0.219	0.108	0.000	0.145	0.484	0.218	0.005
MnCO ₃	0.076	0.006	0.113	0.167	0.041	0.066	0.134	0.062	---	---	---
Summe	98.086	99.049	98.605	98.453	101.655	98.270	100.199	98.247	101.910	100.150	100.838
Molkg.											
Xca	0.892	0.867	0.865	0.879	0.886	0.888	0.966	0.874	0.895	0.910	0.910
Xmg	0.106	0.132	0.133	0.118	0.111	0.111	0.039	0.124	0.101	0.088	0.090
Xfe	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000	0.001	0.004	0.002	0.000
Xmn	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	---	---	---
Temp	690	740	740	715	695	695	485	720	670	640	645

Probe B312

CALCIT	B312										
Gew%	20-4	20-5	20-6	20-7	20-8	20-9	20-10	20-11	20-12	20-13	20-14
CaCO ₃	91.400	95.966	90.908	91.763	92.257	92.095	90.824	91.665	92.120	91.400	91.167
MgCO ₃	9.361	5.690	7.785	9.041	8.750	7.505	10.511	9.304	8.426	8.892	8.007
FeCO ₃	0.260	0.282	0.235	0.508	0.377	0.061	0.123	0.381	0.290	0.079	0.448
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	101.040	101.938	98.929	101.311	101.384	99.661	101.457	100.969	100.835	100.371	99.622
Molalq											
X _{Ca}	0.889	0.932	0.906	0.891	0.896	0.911	0.878	0.890	0.900	0.896	0.902
X _{Mg}	0.108	0.066	0.092	0.104	0.101	0.088	0.121	0.107	0.098	0.103	0.094
X _{Fe}	0.002	0.002	0.002	0.004	0.003	0.001	0.001	0.003	0.002	0.001	0.004
X _{Mn}	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	690	580	650	680	670	640	720	690	660	670	650

CALCIT	B312										
Gew%	20-15	20-16	20-17	20-18	20-19	20-20	20-21	20-22	20-23	20-24	20-25
CaCO ₃	93.539	92.914	91.516	93.230	89.000	93.405	92.437	91.743	90.822	90.970	91.479
MgCO ₃	7.357	8.367	8.091	7.325	10.990	8.183	9.177	9.342	10.551	8.831	9.837
FeCO ₃	0.169	0.256	0.479	0.290	0.542	0.331	0.110	0.164	0.921	0.326	0.063
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	101.065	101.537	100.086	100.845	100.535	101.918	101.723	101.249	102.294	100.127	101.178
Molkg											
X _{Ca}	0.913	0.901	0.901	0.912	0.868	0.903	0.894	0.891	0.872	0.894	0.888
X _{Mg}	0.085	0.096	0.095	0.085	0.127	0.094	0.105	0.108	0.120	0.103	0.111
X _{Fe}	0.001	0.002	0.004	0.002	0.005	0.003	0.001	0.001	0.008	0.003	0.001
X _{Mn}	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	630	660	660	630	725	650	680	690	715	680	695

CALCIT	B312										
Gew%	20-26	20-27	20-28	20-29	20-30	20-31	20-32	20-33	20-34	20-35	20-36
CaCO ₃	89.310	94.543	85.910	91.888	92.061	92.066	90.308	92.543	91.936	90.588	95.902
MgCO ₃	11.568	6.767	14.839	9.135	8.972	9.147	10.714	8.110	9.727	10.080	4.725
FeCO ₃	0.611	0.173	0.456	0.353	0.000	0.274	0.000	0.495	0.134	0.274	0.266
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	101.508	101.483	101.206	101.375	101.032	101.489	101.022	101.147	101.796	100.951	100.893
Molkg											
Xca	0.862	0.920	0.827	0.892	0.896	0.892	0.877	0.902	0.887	0.881	0.943
Xmg	0.133	0.078	0.169	0.105	0.104	0.105	0.123	0.094	0.111	0.116	0.055
Xfe	0.005	0.001	0.004	0.003	0.000	0.002	0.000	0.004	0.001	0.002	0.002
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	740	615	800	680	680	680	720	650	690	710	540

ALCIT	B312										
Gew%	20-37	20-38	20-39	20-40	20-41	20-42	20-43	20-44	20-45	20-46	20-47
CaCO ₃	94.738	91.797	88.655	94.791	92.125	87.124	94.629	98.334	96.239	89.271	92.273
MgCO ₃	6.378	9.578	10.243	7.024	7.878	13.444	5.472	3.717	5.947	10.325	8.457
FeCO ₃	0.339	0.000	0.148	0.377	0.771	0.284	0.016	0.000	0.000	0.590	0.306
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	101.454	101.375	99.047	102.193	100.773	100.852	100.117	102.051	102.186	100.186	101.036
Molkg											
Xca	0.923	0.890	0.878	0.916	0.902	0.843	0.936	0.957	0.932	0.875	0.900
Xmg	0.074	0.110	0.120	0.081	0.092	0.154	0.064	0.043	0.068	0.120	0.098
Xfe	0.003	0.000	0.001	0.003	0.007	0.002	0.000	0.000	0.000	0.005	0.003
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	600	690	720	620	650	780	575	500	590	720	665

Proben B312, B315

CALCIT B312

Gew%	20-48	20-49	20-50	20-51	20-52	20-53	20-54	20-55	20-56	20-57	20-58
CaCO ₃	93.384	92.933	89.612	90.490	88.744	91.889	93.456	89.889	91.043	93.092	94.036
MgCO ₃	8.409	7.614	10.369	10.283	12.749	9.064	7.012	10.239	8.340	7.258	7.309
FeCO ₃	0.047	0.323	0.134	0.803	0.000	0.487	0.158	0.260	0.432	0.668	0.410
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	101.819	100.870	100.115	101.576	99.493	101.440	100.626	100.387	99.815	101.018	101.755
Mol%											
Xca	0.903	0.909	0.878	0.875	0.851	0.892	0.917	0.879	0.899	0.910	0.912
Xmg	0.097	0.088	0.121	0.118	0.149	0.104	0.082	0.119	0.098	0.084	0.084
Xfe	0.004	0.003	0.001	0.007	0.000	0.004	0.001	0.002	0.004	0.005	0.003
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	660	640	720	710	765	680	625	715	660	630	630

CALCIT B312

DOLOMIT B312

Gew%	20-59	20-60	20-61	20-62	20-63	20-64	20-65	20-66	20-67	20-68	20-69
CaCO ₃	91.782	93.242	55.474	54.368	55.737	55.321	58.393	55.965	56.037	55.448	57.070
MgCO ₃	9.440	7.844	44.893	44.366	44.778	44.925	41.563	44.843	45.110	45.427	44.734
FeCO ₃	0.722	0.164	0.821	0.416	0.471	0.808	0.542	0.869	0.564	0.916	0.740
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	101.945	101.251	101.188	99.150	100.986	100.852	100.498	101.677	101.790	101.790	102.544
Mol%											
Xca	0.886	0.908	1.014	1.013	1.020	1.013	1.079	1.018	1.018	1.007	1.030
Xmg	0.108	0.091	0.974	0.981	0.973	0.977	0.912	0.968	0.973	0.979	0.958
Xfe	0.006	0.001	0.013	0.007	0.007	0.010	0.009	0.014	0.009	0.014	0.012
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	690	640									

DOLOMIT B312

CALCIT B315

Gew%	20-70	-2	-3	-6	-9	-9b	1-4	1-5	1-6	1-7
CaCO ₃	56.138	54.558	54.669	54.061	55.058	54.958	96.411	94.262	97.964	96.319
MgCO ₃	44.863	44.039	44.838	43.273	44.348	43.951	4.029	4.674	2.280	3.128
FeCO ₃	0.892	0.410	0.392	0.342	0.503	0.461	0.084	0.119	0.000	0.068
MnCO ₃	---	0.110	0.118	0.109	0.100	0.141	0.133	0.000	0.037	0.089
Summe	101.913	99.117	100.017	97.784	100.010	99.510	100.657	99.057	100.282	99.603
Mol%										
Xca	1.019	1.017	1.009	1.022	1.018	1.021	0.951	0.943	0.972	0.962
Xmg	0.967	0.974	0.983	0.971	0.973	0.969	0.047	0.056	0.027	0.037
Xfe	0.014	0.007	0.008	0.006	0.007	0.007	0.001	0.001	0.000	0.001
Xmn	---	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001
Temp										
							515	610	410	475

CALCIT B315

Gew%	1-8	2-12	2-13	-15	-16	4-1	4-2	5-1	5-2	5-3	5-4
CaCO ₃	96.829	96.054	93.548	95.630	94.432	92.879	92.997	86.956	92.713	93.182	94.786
MgCO ₃	4.508	3.853	8.119	5.391	6.931	5.314	5.029	12.175	6.870	4.648	4.776
FeCO ₃	0.132	0.116	0.158	0.053	0.027	0.000	0.068	0.310	0.137	0.198	0.144
MnCO ₃	0.117	0.042	0.070	0.222	0.175	0.149	0.115	0.115	0.086	0.089	0.123
Summe	101.566	100.066	101.895	101.296	101.565	98.342	98.209	99.556	99.806	98.118	99.808
Mol%											
Xca	0.946	0.953	0.905	0.935	0.918	0.935	0.938	0.854	0.917	0.942	0.941
Xmg	0.052	0.045	0.093	0.063	0.080	0.064	0.060	0.142	0.081	0.056	0.056
Xfe	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001
Xmn	0.001	0.000	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001
Temp	530	510	650	570	620	575	585	755	620	550	550

Probe B315

CALCIT	B315										
Wt%	5-1b	5-4c	5-5	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	7-1	7-2	12-1
CaCO ₃	91.865	92.127	92.916	93.461	93.223	94.510	93.921	93.020	95.005	94.139	92.384
MgCO ₃	7.466	6.027	5.454	4.341	4.889	4.251	4.711	6.680	4.510	5.540	5.950
FeCO ₃	0.106	0.292	0.165	0.271	0.213	0.245	0.129	0.147	0.058	0.161	0.211
MnCO ₃	0.138	0.000	0.109	0.000	0.097	0.135	0.141	0.000	0.086	0.057	0.094
Summe	99.578	98.446	98.643	98.073	98.432	99.140	98.903	99.646	99.659	99.897	98.639
Mol%											
X _{Ca}	0.910	0.926	0.933	0.946	0.939	0.946	0.942	0.920	0.945	0.933	0.927
X _{Mg}	0.086	0.072	0.065	0.052	0.058	0.051	0.056	0.078	0.053	0.065	0.071
X _{Fe}	0.001	0.003	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.002
X _{Mn}	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.002	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001
Temp	640	600	575	530	560	525	545	615	540	580	595

CALCIT	B315										
Wt%	12-2	14-1	14-2	20-1	20-2	20-3	20-3'	20-9	20-10	20-10'	20-11
CaCO ₃	92.608	92.017	93.723	91.515	92.716	95.709	94.924	92.994	89.505	92.105	90.421
MgCO ₃	6.272	5.238	4.757	7.800	7.200	5.635	6.894	7.279	11.816	7.386	9.704
FeCO ₃	0.074	0.097	0.105	0.121	0.139	0.110	0.255	0.127	0.177	0.253	0.405
MnCO ₃	0.034	0.103	0.149	0.036	0.097	0.125	0.062	0.152	0.000	0.086	0.172
Summe	98.988	97.455	98.734	99.471	100.151	101.580	102.134	100.553	101.164	99.830	100.701
Mol%											
X _{Ca}	0.925	0.935	0.941	0.883	0.914	0.931	0.918	0.911	0.865	0.910	0.882
X _{Mg}	0.074	0.063	0.057	0.091	0.084	0.065	0.079	0.085	0.132	0.087	0.112
X _{Fe}	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.003
X _{Mn}	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001
Temp	605	575	550	645	630	580	615	630	735	640	700

CALCIT	B35										
Wt%	20-11'	20-14	20-15	20-16	20-17	20-18	20-20	20-23	21-1	21-2	21-3
CaCO ₃	91.638	90.608	90.071	93.967	97.378	94.609	88.720	91.515	91.745	96.296	95.755
MgCO ₃	8.894	8.013	8.660	4.654	3.002	5.220	10.712	7.637	8.275	3.255	3.725
FeCO ₃	0.082	0.160	0.132	0.094	0.000	0.269	0.155	0.000	0.342	0.308	0.027
MnCO ₃	0.118	0.049	0.118	0.006	0.065	0.222	0.144	0.000	0.160	0.000	0.125
Summe	100.732	98.830	98.981	98.721	100.444	100.303	99.731	99.152	100.522	99.859	99.633
Mol%											
X _{Ca}	0.894	0.903	0.895	0.944	0.962	0.935	0.840	0.909	0.899	0.959	0.953
X _{Mg}	0.103	0.095	0.102	0.055	0.035	0.061	0.120	0.090	0.096	0.038	0.044
X _{Fe}	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.003	0.004	0.002
X _{Mn}	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.002	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001
Temp	675	660	670	545	465	565	715	640	660	460	505

CALCIT	B315								DOLONIT B315	
Wt%	21-5	21-6	21-7	21-8	21-9	20-32	20-33	20-34	20-4	20-7
CaCO ₃	95.048	94.756	97.363	94.758	90.624	93.719	94.438	94.501	55.428	55.707
MgCO ₃	4.079	5.485	3.947	4.922	11.028	7.183	5.953	6.054	44.630	45.008
FeCO ₃	0.187	0.148	0.182	0.000	0.369	0.266	0.292	0.156	0.292	0.734
MnCO ₃	0.147	0.096	0.147	0.212	0.000	---	---	---	0.094	0.094
Summe	99.462	100.484	101.640	99.892	102.021	101.168	100.683	100.710	100.444	101.542
Mol%										
X _{Ca}	0.946	0.933	0.950	0.939	0.869	0.915	0.928	0.928	1.019	1.014
X _{Mg}	0.048	0.064	0.046	0.058	0.126	0.083	0.069	0.071	0.974	0.973
X _{Fe}	0.002	0.001	0.002	0.000	0.003	0.002	0.002	0.001	0.004	0.012
X _{Mn}	0.001	0.001	0.001	0.002	0.000	---	---	---	0.001	0.001
Temp	520	575	510	555	725	625	590	595		

Proben B315, B317, B375

DOLOMIT	B315										
Gew%	20-12	20-13	20-19	20-21	21-12	21-13	1	2	3	9-1	9-1b
CaCO ₃	56.160	54.591	54.839	58.318	55.319	55.701	55.396	54.400	54.375	54.300	54.664
MgCO ₃	45.328	45.055	44.851	41.517	45.571	45.816	43.145	43.070	43.376	43.016	43.501
FeCO ₃	0.240	0.551	0.764	0.540	0.748	1.011	0.495	0.178	0.461	0.294	0.523
MnCO ₃	0.084	0.149	0.272	0.292	---	---	0.224	0.226	0.122	0.089	0.163
Summe	101.813	100.946	100.727	100.667	101.638	102.528	99.261	97.873	98.333	97.696	98.870
Molkg.											
Xca	1.016	0.997	1.005	1.074	1.005	1.004	1.033	1.028	1.022	1.028	1.023
Xmg	0.974	0.989	0.975	0.908	0.983	0.980	0.955	0.967	0.968	0.966	0.966
Xfe	0.004	0.009	0.012	0.009	0.012	0.016	0.008	0.004	0.007	0.005	0.008
Xmn	0.001	0.002	0.004	0.005	---	---	0.004	0.003	0.002	0.001	0.003
Temp											

CALCIT	B317										DOLOMIT B317
Gew%	1-1	1-2	1-3	2-1	2-3	2-4	3a-4	3a-5	3a-7	3a-2	3a-6
CaCO ₃	99.029	98.436	97.565	99.130	99.946	97.970	95.048	96.355	98.049	97.249	96.242
MgCO ₃	2.533	2.853	3.621	2.857	2.431	3.071	3.912	3.991	0.360	43.881	45.240
FeCO ₃	0.063	0.223	0.000	0.000	0.208	0.000	0.000	0.292	0.000	0.447	0.000
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	101.625	101.512	101.186	101.988	102.585	101.041	98.960	100.638	101.649	101.618	101.482
Molkg.											
Xca	0.970	0.965	0.958	0.967	0.970	0.964	0.953	0.951	0.958	1.044	1.023
Xmg	0.029	0.033	0.042	0.033	0.028	0.042	0.047	0.047	0.042	0.949	0.977
Xfe	0.001	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.007	0.000
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	430	455	490	450	425	495	520	520	490		

CALCIT B317									B317	DOLOMIT
Gew%	3a-8	3a-9	3a-11	3b-1	3b-3	3b-4	3b-5	3b-8		
CaCO ₃	98.281	99.348	96.667	96.189	97.965	98.072	97.490	95.480		56.244 56.165
MgCO ₃	3.504	2.460	2.983	3.094	3.378	3.663	2.692	3.608		45.508 45.707
FeCO ₃	0.000	0.000	0.042	0.105	0.000	0.208	0.042	0.347		0.084 0.332
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---		---
Summe	101.784	102.782	99.892	99.387	101.343	101.943	100.224	99.435		101.836 102.204
Molkg.										
Xca	0.959	0.971	0.064	0.962	0.961	0.958	0.968	0.954		1.020 1.015
Xmg	0.041	0.029	0.035	0.037	0.039	0.041	0.032	0.043		0.979 0.960
Xfe	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.003		0.001 0.005
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---		---
Temp	490	430	465	475	480	490	445	500		

DOLOMIT B317				CALCIT	B375						
Gew%	3b-6	3b-7	2-2	Gew%	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	
CaCO ₃	55.903	56.490	56.522	CaCO ₃	89.766	86.640	88.506	88.204	88.538	91.018	
MgCO ₃	44.833	45.632	45.255	MgCO ₃	8.660	12.927	11.603	13.205	13.205	7.009	
FeCO ₃	0.184	0.326	0.184	FeCO ₃	0.233	0.000	0.077	0.000	0.077	0.000	
MnCO ₃	---	---	---	MnCO ₃	0.029	0.190	0.120	0.125	0.193	0.000	
Summe	100.920	102.447	101.961	Summe	98.688	99.757	99.856	101.534	101.478	98.028	
Molkg.				Molkg.							
Xca	1.023	1.018	1.024	Xca	0.890	0.845	0.863	0.848	0.852	0.914	
Xmg	0.974	0.977	0.973	Xmg	0.102	0.150	0.135	0.151	0.145	0.086	
Xfe	0.003	0.005	0.003	Xfe	0.002	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	
Xmn	---	---	---	Xmn	0.000	0.002	0.001	0.001	0.002	0.000	
Temp				Temp	675	770	740	805	760	630	

Probe B375

CALCIT	B375										
Gew%	1-9	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
CaCO ₃	90.219	89.496	88.281	89.842	89.544	90.449	91.143	91.579	90.167	89.824	90.060
MgCO ₃	7.788	11.979	11.306	9.777	9.237	8.037	8.244	6.177	8.108	10.398	9.074
FeCO ₃	0.194	0.055	0.116	0.292	0.127	0.105	0.000	0.121	0.089	0.071	0.228
MnCO ₃	0.075	0.342	0.023	0.186	0.209	0.117	0.300	0.094	0.257	0.109	0.186
Summe	98.274	101.872	99.736	100.097	99.107	98.707	99.971	97.971	98.621	100.402	99.622
Mol%											
X _{Ca}	0.901	0.857	0.867	0.881	0.887	0.903	0.900	0.922	0.901	0.878	0.889
X _{Mg}	0.092	0.136	0.132	0.114	0.108	0.095	0.097	0.074	0.096	0.121	0.106
X _{Fe}	0.002	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002
X _{Mn}	0.001	0.003	0.000	0.002	0.002	0.001	0.003	0.001	0.002	0.001	0.002
Temp	650	740	740	700	690	655	660	600	660	715	680

CALCIT	B375											
Gew%	2-11	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-9	
CaCO ₃	91.131	88.629	90.228	88.964	90.777	93.753	92.127	89.444	90.249	94.640	91.631	
MgCO ₃	8.352	9.453	9.756	8.773	7.687	6.118	7.731	8.702	8.233	6.813	9.185	
FeCO ₃	0.314	0.210	0.100	0.176	0.260	0.094	0.011	0.161	0.160	0.000	0.110	
MnCO ₃	0.000	0.029	0.000	0.180	0.125	0.128	0.088	0.159	0.071	0.084	0.154	
Summe	99.798	98.320	100.084	98.093	98.849	100.093	99.957	98.466	98.713	101.537	100.479	
Mol%												
X _{Ca}	0.889	0.883	0.885	0.890	0.903	0.925	0.908	0.894	0.896	0.920	0.891	
X _{Mg}	0.097	0.112	0.114	0.104	0.091	0.072	0.090	0.103	0.097	0.079	0.107	
X _{Fe}	0.003	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	
X _{Mn}	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	
Temp	660	700	700	680	650	600	640	680	680	620	690	

CALCIT		B375									
Gew%	3-9	3-10	5-1	5-2	5-4	5-5	5-6	5-7	5-8	5-9	5-11
CaCO ₃	92.018	92.150	94.315	93.769	88.711	89.860	89.625	92.685	90.990	89.546	86.608
MgCO ₃	8.562	6.947	7.344	6.583	9.130	8.390	10.145	6.135	7.809	9.800	11.003
FeCO ₃	0.066	0.031	0.176	0.152	0.079	0.231	0.218	0.055	0.114	0.000	0.000
MnCO ₃	0.165	0.100	0.193	0.212	0.224	0.130	0.178	0.117	0.117	0.123	0.214
Summe	100.811	99.228	102.028	100.715	98.144	98.610	100.165	98.992	99.030	99.569	98.025
Mol%											
Xca	0.899	0.916	0.913	0.920	0.889	0.897	0.879	0.925	0.906	0.884	0.867
Xmg	0.099	0.082	0.084	0.077	0.109	0.099	0.118	0.073	0.092	0.115	0.131
Xfe	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000
Xmn	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002
Temp	670	620	630	610	690	670	710	600	650	710	740

CALCIT	B375										
Gew%	5-12	5-13	5-14	5-15	5-16	5-17	5-18	5-19	5-20	5-21	5-22
CaCO ₃	87.658	87.561	85.696	88.827	88.755	89.396	90.321	87.938	87.974	86.676	88.363
MgCO ₃	11.446	11.942	13.983	9.658	10.657	9.980	7.986	11.406	10.998	11.237	12.025
FeCO ₃	0.121	0.134	0.140	0.437	0.358	0.061	0.097	0.110	0.066	0.024	0.194
MnCO ₃	0.000	0.000	0.263	0.062	0.023	0.309	0.191	0.240	0.162	0.091	0.126
Summe	99.225	99.637	100.082	98.983	99.793	99.747	98.595	99.694	99.200	98.028	100.708
Mol%											
Xca	0.863	0.860	0.835	0.881	0.872	0.880	0.903	0.864	0.869	0.865	0.858
Xmg	0.134	0.139	0.162	0.114	0.124	0.117	0.095	0.133	0.129	0.133	0.139
Xfe	0.001	0.001	0.001	0.004	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002
Xmn	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001
Temp	740	750	790	700	720	700	660	740	730	740	750

Probe B375

CALCIT B375

Wt%	5-23	5-25	5-26	5-27	5-28	5-29	5-30	5-31	5-32	5-33	5-34
CaCO ₃	88.338	86.490	88.905	91.731	95.662	92.107	91.093	92.653	91.895	92.478	94.599
MgCO ₃	11.180	12.247	10.379	6.798	4.033	8.920	7.066	5.838	6.491	6.769	6.679
FeCO ₃	0.163	0.127	0.000	0.031	0.000	0.297	0.000	0.079	0.144	0.261	0.235
MnCO ₃	0.120	0.006	0.224	0.117	0.000	0.221	0.110	0.104	0.045	0.000	0.146
Summe	99.800	98.972	99.508	98.676	99.695	99.544	98.270	98.674	98.574	99.509	101.659
Mol/kg											
Xca	0.867	0.854	0.875	0.917	0.952	0.914	0.915	0.928	0.920	0.917	0.919
Xmg	0.130	0.144	0.121	0.081	0.048	0.082	0.084	0.069	0.077	0.080	0.077
Xfe	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.001	0.001	0.002	0.002
Xmn	0.001	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001
Temp	730	760	720	620	520	620	630	590	610	620	610

CALCIT B375

Wt%	5-35	5-38	5-39	5-40	5-41	5-42	5-44	5-45	5-46	5-47	5-48
CaCO ₃	91.936	95.446	93.214	89.733	91.482	89.989	88.479	90.854	89.776	88.275	87.800
MgCO ₃	7.114	4.543	6.361	8.215	7.479	8.373	10.151	8.327	8.936	10.139	10.743
FeCO ₃	0.127	0.000	0.126	0.486	0.000	0.337	0.269	0.113	0.184	0.208	0.102
MnCO ₃	0.185	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	99.362	99.990	99.700	98.416	98.952	98.699	98.899	99.294	98.896	98.622	98.645
Mol/kg											
Xca	0.912	0.947	0.924	0.898	0.912	0.898	0.878	0.901	0.893	0.878	0.872
Xmg	0.084	0.053	0.075	0.098	0.088	0.099	0.120	0.098	0.105	0.120	0.127
Xfe	0.001	0.000	0.001	0.004	0.000	0.003	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001
Xmn	0.002	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	630	540	610	660	640	670	720	660	680	720	730

B375	CALCIT										
Wt%	5-49	5-50	5-51	5-52	5-53	5-54	5-57	5-58	5-59	5-60	5-61
CaCO ₃	88.536	89.819	91.862	86.815	88.848	87.600	88.472	89.023	88.696	90.023	91.247
MgCO ₃	10.224	9.258	9.264	11.718	10.944	11.245	10.101	9.758	9.656	9.187	8.396
FeCO ₃	0.292	0.110	0.026	0.524	0.355	0.279	0.313	0.739	0.000	0.593	0.000
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Summe	99.052	99.187	101.152	99.057	100.147	99.119	98.885	99.520	98.352	99.803	99.643
Mol/kg											
Xca	0.877	0.890	0.890	0.858	0.870	0.866	0.878	0.879	0.886	0.887	0.902
Xmg	0.120	0.109	0.110	0.137	0.127	0.132	0.119	0.114	0.114	0.108	0.098
Xfe	0.002	0.001	0.000	0.004	0.003	0.002	0.003	0.006	0.000	0.005	0.000
Xmn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Temp	720	690	690	750	730	740	710	700	700	690	660

CALCIT B375

Wt%	5-62	5-63	5-65
CaCO ₃	90.504	89.417	92.127
MgCO ₃	8.453	8.698	7.613
FeCO ₃	0.493	0.000	0.460
MnCO ₃	---	---	---

Summe 99.451 98.316 100.399

Mol/kg			
Xca	0.896	0.894	0.905
Xmg	0.099	0.106	0.091
Xfe	0.004	0.000	0.004
Xmn	---	---	---

Temp 670 680 650

DOLOMIT B375

Wt%	5-69	5-70	5-72	5-73	5-74	5-75	5-76
CaCO ₃	55.450	54.836	56.415	53.822	53.670	54.604	54.820
MgCO ₃	43.975	45.115	45.295	45.031	44.874	44.705	44.853
FeCO ₃	0.677	0.000	0.119	0.558	0.392	0.055	0.376
MnCO ₃	---	---	---	---	---	---	---

Summe 100.102 99.950 101.829 99.411 98.936 99.363 100.049

Mol/kg							
Xca	1.025	1.012	1.023	0.999	1.001	1.014	1.012
Xmg	0.965	0.988	0.975	0.992	0.983	0.985	0.982
Xfe	0.011	0.000	0.002	0.009	0.006	0.001	0.006
Xmn	---	---	---	---	---	---	---

Anhang 4:Tabelle 11:

Sauerstoff-Isotopen-Werte ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{SMOW}}$) von Proben aus
 BALLACHULISH - Coire Giubhsachain (Ost - Kontakt)
 (Messung durch Prof. Dr. S.HOERNES, Bonn 1986)

<u>Dolomitmarmore</u>		<u>Kalksilikate</u>		<u>Pelite</u>	
Probe	$\delta^{18}\text{O}$	Probe	$\delta^{18}\text{O}$	Probe	$\delta^{18}\text{O}$
B150	+19,6	B221a	+13,3	W293	+13,1 +0,5
B230	+18,7	B223	+16,8	W294	+13,7 +0,2
B307	+19,3	B224	+18,8	W295a	+15,1 +0,1
B309	+19,4	B225	+19,4	W295b	+14,3 +0,1
B312	+21,1	B226	+15,6	W296a	+15,0 +0,5
B314	+31,5	B228b	+16,6	W296b	+13,0 +0,2
B315	+22,0	B229	+16,7	W297a	+16,0 +0,1
B316	+19,4	B310	+16,0	W297b	+14,3 +0,1
B317	+21,4	B311	+16,3	W298	+14,8 +0,1
B426	+17,6	B421b	+14,2	W304	+13,5 +0,1
B428	+15,2			W305	+13,4 +0,2
B429	+21,0			B379	+14,3 +0,1
B435	+22,3				

Literaturverzeichnis

- Aagard, P. & Helgeson, H.C. (1982): Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions - I. Theoretical considerations, *Am. J. Sci.* 282, 237-285
- Allen, J.M. & Fawcett, J.J. (1982): Zoisite-anorthite-calcite stability relations in H_2O - CO_2 fluids at 5000 bars: an experimental and SEM study, *J. Petrol.* 23, 215-239
- Bailey, E.B. & Maufe, H.B. (1960): Geology of Ben Nevis and Glen Coe, *Mem. geol. Surv. Scotland* 53
- Baronnet, A. (1984): Growth kinetics of the silicates - A review of basic concepts, *Fortschr. Mineral.* 62, 187-232
- Bence, A.E. & Albee, A.L. (1968): Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides, *Jour. Geol.* 76, 382-403
- Berner, R.A. (1981): Kinetics of weathering and diagenesis, in: Lasaga & Kirkpatrick (eds.), *Kinetics of Geochemical Processes*, *Rev. Mineral.* Vol. 8, Min. Soc. Am., 111-130
- Berner, R.A. & HOLDREN, G.B.Jr. (1979): Mechanismen of feldspar weathering - II. Observations of feldspars from soils, *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1173-1186
- Bickle, M.J. & Powell, R. (1977): Calcite - dolomite geothermometry for iron - bearing carbonates, *Contr. Mineral. Petrol.* 59, 281-292
- Borsi, S., Ferrara, G. Paganelli, L. & Simboli, G. (1968): Isotopic age measurements of the Monzoni intrusive complex, *Miner. Petrogr. Acta* 14, 171-183
- Bowers, T. Jackson & Helgeson, H.C. (1984): *Equilibrium Activity Diagrams for Coexisting Minerals and Aqueous Solutions at Pressures and Temperatures to 5 kb and 600°C*, Springer

- Bowman, J.R. & Essene E.J. (1982): P-T-X(CO)₂ conditions of contact metamorphism in the Black Butte aureole, Elkhorn, Montana, Am. J. Sci. 282, 311-340
- Brace, W.F. (1968): The mechanical effects of pore pressure on the fracturing of rocks, in: A.J.Baer & P.K.Norris (eds.), Research intertectonics, Geological Survey of Canada Papers 68-52, 113-124
- Brace, W.F. (1972): Pore pressure in geophysics, in: H.C.Heard et al.(eds.), Flow and fracture of rocks, Geophysical Monograph Series Vol. 16, Am. Geophys. Union, Washington, 265-273
- Brace, W.F. & Orange, A.S. (1968): Electrical resistivity changes in saturated rocks during fractures and frictional sliding, J. Geophys. Res. 73, 5407-5420
- Brady, J.B. (1975): Reference frames and diffusion coefficients, Am. J. Sci. 275, 954-983
- Brady, J.B. (1977): Metasomatic zones in metamorphic rocks Geochim. Cosmochim. Acta 41, 113-125
- Brady, J.B. (1983): Intergranular Diffusion in metamorphic rocks, Am. J. Sci. 283A, 181-200
- Buntebarth, G. (1986): Abkühlungsgeschichte des Ballachulish-Granits und Temperaturverlauf im Nebengestein, Unveröff. DFG-Arbeitsbericht zum SPP-"Kinetik", Clausthal-Zellerfeld
- Burt, D.M. (1974): Metasomatic zoning in Ca-Fe-Si exo-skarns, in: A.W.Hofmann et al. (eds.), Geochemical Transport and Kinetics, Carnegie Inst. Wash. Publ. 634, 287-293
- Burton, J.C. & Jackson, D.H. (1979): Contact metamorphism by convective heat transfer at Wind Mountains, New Mexico, N. Jb. Miner. Mh. 9, 408-420
- Burton, W.K., Cabrera, N. & Frank, F.C. (1951): The growth of crystals and equilibrium structure of their surfaces, Phil. Trans. Acta 243, 299-358

- Busenberg, E. & Plummer, L.N. (1982): The kinetics of dissolution of dolomite in CO_2 - H_2O -systems at 1,5 to 65°C and 0 to 1 atm. Pco_2 , Am. J. Sci. 282, 45-78
- Cahn, J.W. (1956): The kinetics of grain boundry nucleated reactions, Acta Metall. 4, 449-459
- Carlson, W.D. & Rosenfeld, J.L. (1981): Optical determination fo topotactic aragonite-calcite growth kinetics: Metamorphic implications, J. Geol. 89, 615-638
- Carmichael, D.M. (1969): On the mechanism of prograde metamorphic reactions in quartz-bearing pelitic rocks, Contrib. Mineral. Petrol. 20, 1244-1268
- Chou, L. & Wollast, R. (1984): Study of weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed factor, Geochim. Cosmochim. Acta 48, 2205-2217
- Christian, J.W. (1975): The Theory of Transformations in Metals and Alloys - I. Equilibrium and General Kinetic Theory, Pergamon Press, Oxford
- Correns, C.W. & von Engelhardt, W. (1938): Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspats, Chemie der Erde 12, 1-22
- Craig, G.Y. (1965): The Geology of Scotland, Oliver & Boyd Ltd., Edinburgh & London
- De Groot, S.R. (1960): Thermodynamik irreversibler Prozesse, B.I.-Hochschultaschenb., Mannheim
- Del Monte, M., Paganelli, L. Simboli, G. (1967): The Monzoni rocks, a modal and chemical study, Miner. Petrogr. Acta 13, 75-118
- Dempster, T.J. (1985): Uplift patterns and orogenic evolution in the Scottish Dalradian, J. Geol. Soc. London 142, 111-128
- Dibble, W.E.Jr. & Tiller, W.A. (1981): Non-equilibrium water/rock interactions - I. Model for interface - controlled reactions, Geochim. Cosmochim. Acta 45, 79-92

- Durney & Ramsay (1973): Incremental strains measured in syntectonic crystal growths, in: K.A.deJong & R.Scholten, Gravity and Tectonics, Wiley Interscience, 67-96
- Etheridge, M.A., Wall, V.J., Cox, S.F. & Vernon, R.H. (1984): High fluid pressures during regional metamorphism and deformation: implications for mass transport and deformation mechanisms, J. Geophys. Res. 89, 4344-4358
- Etheridge, M.A., Wall, V.J. & Vernon, R.H. (1983): The role of the fluid phase during regional metamorphism and deformation, J. Metam. Geology 1, 205-226
- Eugster, H.P. (1970): Thermal and ionic equilibria among muscovite, kalifeldspar and aluminosilicate assemblages, Fortschr. Mineral. 47, 106-123
- Eyring, H. (1935): The activated complex in chemical reactions, J. Chem. Physics 3, 107-115
- Farzaneh, A. & Troll, G. (1977): Quantitative Hydroxyl- und H₂O-Bestimmungsmethode für Minerale, Gesteine und andere Festkörper, Fresenius Z. Anal. Chem. 287, 43-45
- Ferry, J.M. (1976): Metamorphism of calcareous sediments in the Waterville-Vassalboro area, south-central Maine, Am. J. Sci. 276, 841-882
- Fisher, G.W. (1970): The application of ionic equilibria to metamorphic differentiation: An Example, Contr. Mineral. Petrol. 29, 91-103
- Fisher, G.W. (1973): Nonequilibrium thermodynamics as a model for diffusion-controlled metamorphic processes, Am. J. Sci. 273, 897-924
- Fisher, G.W. (1977): Nonequilibrium thermodynamics in metamorphism, in: D.G.Fraser (ed.), Thermodynamics in Geology, Reidel Pub. Co., Dordrecht, 381-400
- Fisher, G.W. (1978): Rate laws in metamorphism, Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1035-1050

- Fisher, G.W. & Elliott, D. (1974): Criteria for quasi-steady diffusion and local equilibrium in metamorphism, in: Hofmann et al. (eds.), *Geochemical Transport and Kinetics*, Carnegie Inst. Wash. Publ. 634, 229-231
- Fisher, G.W. & Lasaga, A.C. (1981): Irreversible Thermodynamics in Petrology, in: Lasaga & Kirkpatrick (eds.), *Kinetics of Geochemical Processes*, Rev. Mineral. Soc. Vol. 8, Min. Soc. Am., 171-210
- Fletcher, R.C. & Hofmann, A.W. (1974): Simple models of diffusion-infiltration metasomatism in: Hofmann et al. (eds.), *Geochemical Transport and Kinetics*, Carnegie Inst. Wash. Publ. 634, 243-260
- Flinn, D. (1965): Deformation in metamorphism in: Pitcher, W.S. & Flinn, G.W. (eds.), *Controls of Metamorphism*, Oliver & Boyd, Edinburgh, 46-72
- Flowers, G.C. (1979): Correction of Holloway's (1977) adaption of the Redlich-Kwong equation of state for calculation of the fugacities of molecular species in supercritical fluid of geologic interest *Contr. Mineral. Petrol.* 69, 315-318
- Flowers, G.C. & Helgeson, H.C. (1983): Equilibrium and mass transfer during progressive metamorphism of siliceous dolomites, *Am. J. Sci.* 283, 230-286
- Fournier, R.O., Rosenbauer, R.J. & Bishoff, J.L. (1982): The solubility of quartz in aqueous sodium chloride solution at 350°C and 180 to 500 bars, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1975-1978
- Franz, J.D. & Mao, H.K. (1976): Bimetasomatism resulting from intergranular diffusion: I. A theoretical model for monomineralic reaction zone sequences, *Am. J. Sci.* 276, 817-840
- Franz, J.D. & Mao, H.K. (1979): Bimetasomatism resulting from intergranular diffusion: II. Prediction of multimineralic zone sequences, *Am. J. Sci.* 279, 302-323
- Frisch, C.J. & Helgeson, H.C. (1984): Metasomatic phase relations in dolomites of the Adamello Alps, *Am. J. Sci.* 284, 121-185

- Fyfe, W.S., Price, N.J. & Thompson, A.B. (1978): Fluids in the Earth's Crust, Elsevier Scientific Publishing Company
- Fyfe, W.S., Turner, F.J. & Verhoogen, J. (1962): Metamorphic Reaktionen and Metamorphic Facies, The Geol. Society of America Memoir 73
- Gallitelli, P. & Simboli, G. (1970): Ricerche petrografiche e geochemiche sulle rocce del Predazzo e Monzoni, Miner. Petrogr. Acta 16, 221-238
- Galwey, A.K. & Jones, K.A. (1966), Crystal size frequency distribution of garnets in some analysed metamorphic rocks from Mallaig, Inverness, Scotland, Geol. Mag. 103, 143-153
- Garrels, R.M., Dreyer, R.M. & Howland, A.L. (1949): Diffusion of ions through intergranular spaces in water-saturated rocks, Geol. Soc. Am. Bull. 60, 1809
- Glansdorff, P. & Prigogine, I. (1971): Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluktuations, Wiley
- Goldsmith, J.R., Graf, D.L. & Heard, H.C. (1961): Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates, Am. Mineral. 46, 453-457
- Goldsmith, J.R. & Heard, H.C. (1961): Subsolidus phase relations in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$, J. Geol. 69, 43-61
- Goldsmith, J.R. & Newton, R.C. (1969): P-T-X relations in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ at high temperatures and pressures, Am. J. Sci. 267-A, 160-190
- Gordon, T.M. (1971): Some observations on the formation of wollastonite from calcite and quartz, Canad. J. Earth Sci. 8, 844-851
- Gottschalk, M. (1984): Konsistente Gleichgewichtsdaten für Reaktionen in metamorph kieseligen Dolomiten, Dipl.-Arbeit des Min.-Petr. Inst. der Univ. Tübingen
- Graf, D.L. & Goldsmith, J.R. (1965): Dolomite - magnesian calcite relations at elevated temperatures and CO_2 pressures, Geochim. Cosmochim. Acta 7, 109-128

- Granath, V.C.H., Papike, J.J. & Labotka, T.C. (1983): The North Peak contact metamorphic aureole, Utah: petrology of the Big Horse limestone member of the Orr formation, Geol. Soc. Am. Bull. 94, 889-906
- Greenwood, H.J. (1975): Buffering of pore fluids by metamorphic reactions, Am. J. Sci. 275, 573-593
- Greenwood, H.J. (ed.) (1978): Application of Thermodynamics to Petrology and Ore Deposits, Short course handbook vol. 2, Min. Assoc. Canada, Evergreen Press limited
- Grossman, U. (1985): Experimentelle Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung von Talk in metamorph kieseligen Dolomiten, $4 \text{ Quarz} + 3 \text{ Dolomit} + 1 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1 \text{Talk} + 3 \text{ Calcit} + 3 \text{CO}_2$, Dipl.-Arbeit des Min.-Petr. Inst. der Univ. Tübingen
- Guy, A.C. (1976): Essentials of material science, McGraw-Hill, Inc.
- Guy, B. (1984): Contribution of the theory of infiltration metasomatic zoning; the formation of sharp fronts, Bull. Mineral. 107, 93-105
- Haase, C.A., Chadam, J. Feinn, D. & Ortoleva, P. (1980): Oscillatory zoning in plagioclase feldspar, Science 209, 272-275
- Harker, R.I. & Tuttle, O.F. (1955): Studies in the system CaO-MgO-CO_2 , limits of solid solution along the binary join $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$, Am. J. Sci. 253, 274-282
- Helgeson, H.C. (1968): Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions - I. Thermodynamic relations, Geochim. Cosmochim. Acta 32, 853-877
- Helgeson, H.C. (1971): Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions, Geochim. Cosmochim. Acta 35, 421-469
- Helgeson, H.C. (1972): Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions: Correction and clarification, Geochim. Cosmochim. Acta 36, 1067-1070

- Helgeson, H.C., Brown, T.H., Nigrini, A. & Jones, T.A. (1970): Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 569-592
- Heinrich, W., Metz, P. & Bayh, W. (1986): Experimental investigation of the mechanism of the reaction: 1 tremolite + 11 dolomite $\leftrightarrow$ 8 forsterite + 13 calcite + 9 CO₂ + 1 H₂O: A SEM study, *Contrib. Mineral. Petrol.* 93, 215-221
- Herman, J.S. & White, W.B. (1985): Dissolution kinetics of dolomite: Effects of lithology and fluid flow velocity, *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 2017-2026
- Hewitt, D.A. (1973): The metamorphism of micaceous limestones from south-central Connecticut, *Am. J. Sci. Cooper Vol.* 278-A, 444-469
- Hoersch, A. (1978): Zoned calc-silicate nodules from the contact aureole of the Beinn an Dubhaich Granite, Isle of Skye, Scotland: A re-examination, Ph.D.theses, John Hopkins University
- Holdren, G.R.Jr. & Berner, R.A. (1979): Mechanism of feldspar weathering - I. Experimental studies, *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1161-1171
- Holdren, G.R.Jr. & Speyer, P.M. (1985): Reaction rate - surface area relationships during the early stages of weathering - I. Initial observations, *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 675-681
- Ildefonse, J.P. & Gabis, V. (1976): Experimental study of silica diffusion during metasomatic reactions in the presence of water at 550°C and 1,000 bars, *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 297-303
- Joesten, R. (1974): Local equilibrium and metasomatic growth of zoned calc-silicate nodules from a contact aureole, Christmas Mts., Big Bend region, Texas, *Am. J. Sci.* 273, 876-901
- Joesten, R. (1977): Evolution of mineral assemblage zoning in diffusion metasomatism, *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 649-670
- Joesten, R. (1983): Grain growth and grain-boundary diffusion in quartz from the Christmas Mts (Texas) contact aureole *Am. J. Sci.* Vol 283A, 233-254

- Käse, H. & Metz, P. (1980): Experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomites - IV. Equilibrium data for the reaction $\text{diopside} + 3 \text{ dolomite} \leftrightarrow 2 \text{ forsterite} + 4 \text{ calcite} + 2 \text{ CO}_2$, Contrib. Mineral. Petrol. 73, 151-159
- Kerrick, D.M. (1974): Review of metamorphic mixed volatile ($\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$) equilibria, Am. Mineral. 59, 763-767
- Kerrick, D.M., Crawford, K.E. & Randazzo, A.F. (1973): Metamorphism of calcareous rocks in Three Roof Pendants in the Sierra Nevada, California, J. Petrol. 14, 303-325
- Kitahara, S. & Kennedy, G.C. (1967): The calculated equilibrium curves for some reactions in the system $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ at pressures up to 30 kilobars, Am. J. Sci. 265, 211-217
- Knipe, R.J. (1981): The interaction of deformation and metamorphism in slates, Tectonophysics 78, 249-272
- Korzhinskii, D.S. (1959): Physio-chemical Basis of the Analysis of the Paragenesis of Minerals, Consultants Bureau, Inc. New York
- Korzhinskii, D.S. (1966): On the thermodynamic of open systems and the phase rule, Geochim. Cosmochim. Acta 30, 829-835
- Korzhinskii, D.S. (1970): Theory of Metasomatic Zoning, Clarendon Press, Oxford
- Kretz, R. (1966): Grain size distributions for certain metamorphic minerals in relation to nucleation and growth, J. Geol. 74, 147-173
- Kridelbaugh, S.J. (1973): The kinetics of the reaction: $\text{calcite} + \text{quartz} \leftrightarrow \text{wollastonite} + \text{CO}_2$ at elevated temperatures and pressures, Am. J. Sci. 273, 757-777
- Lagache, M. (1976): New data on the kinetics of alkali-feldspar at 200°C in CO_2 charged water, Geochim. Cosmochim. Acta 40, 157-161
- Lasaga, A.C. (1981): Rate laws of chemical reactions, in: Lasaga & Kirkpatrick (eds.), Kinetics of Geochemical Processes, Rev. Min. Vol. 8, Am. Min. Soc., 1-68

- Lasaga, A.C. (1984): Chemical kinetics of water - rock interactions,
J. Geophys. Res. 89 (B6), 4009-4025
- Lasaga, A.C. & Kirkpatrick, R.J. (eds.) (1981): Kinetics of geochemical processes,
Reviews in Mineralogy Vol. 8, Min. Soc. Am.
- Leake, B.E. (1978): Nomenclature and associated minerals,
Canad. Mineral. 16, 501-520
- Leistner, H. (1973): Petrographische Untersuchungen an der Kontaktaureole des Monzonits im Gebiet von Monzoni,
Dipl.-Arbeit der Min.-Petrogr. Inst. der Univ. München
- Leonardi, P. (1967): Le Dolomiti,
Geologia dei monti tra Isarco e Piave, Trento
- Lichtner, P.C. (1985): Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems,
Geochim. Cosmochim. Acta 49, 779-800
- Loomis, T.A. (1983): Compositional zoning of crystals: A record of growth and reaction history,
in: Saxena (ed.), Kinetics and Equilibrium in Mineral Reactions; Springer, 1-60
- Luce, R.W., Barlett, R.W. & Park, G.A. (1972): Dissolution kinetics of magnesium silicates,
Geochim. Cosmochim. Acta 36, 35-50
- Lüttke, A. (1985): Experimentelle Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion 1 Dolomit + 2 Quarz $\leftrightarrow$ 1 Diopsid + 2 CO₂,
Dipl.-Arbeit des Min.-Petr. Inst. der Univ. Tübingen
- Martin, J.W. & Fyfe, W.S. (1970): Some experimental and theoretical observations of the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization,
Chem. Geol. 6, 185-202
- Masch, L. (1977): Die Aureole des Monzoni-Intrusivkomplexes (Norditalien) - ein Modell progressiver Thermo-
metamorphose kieseliger Karbonate,
Habil.-Arbeit der Univ. München
- Masch, L. (1985): T-XCO₂-Pfad mergeliger Karbonate und stofflicher Varianz natürlicher Reaktionen kieseliger Dolomite in thermometamorphen Aureolen,
unveröff. DFG-Arbeitsbericht, München

- Matthews, A. (1980): Influence of kinetics and mechanism in metamorphism: A study of albite crystallization, *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 387-402
- Matthews, A. (1985): Kinetics and mechanisms of the reaction of zoisite to anorthite under hydrothermal conditions: Reaction phenomenology away from the equilibrium region, *Contr. Mineral. Petrol.* 89, 110-121
- Matthews, A. & Goldsmith, J.R. (1984): The influence of metastability on reaction kinetics involving zoisite formation from anorthite at elevated pressures and temperatures, *Am. Mineral.* 69, 848-857
- McBirney, A.R. & Noyes, R.M. (1979): Crystallization and layering of the Skaergaard Intrusion, *J. Petrol.* 20, 487-554
- Mercolli, J. (1980): Fluor-Verteilung in Tremolit und Talk in den metamorphen Dolomiten des Campolungo (Tessin) und ihre phasenpetrologische Bedeutung, *Schw. Miner. Petrol. Mitt.* 60, 31-44
- Metz, P. (1967) Experimentelle Bildung von Forsterit und Calcit aus Tremolit und Dolomit *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1517-1532
- Metz, P. (1976) Experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomites - III. Equilibrium data for the reaction $1 \text{ tremolite} + 11 \text{ dolomite} \leftrightarrow 8 \text{ forsterite} + 13 \text{ calcite} + 9 \text{ CO}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$, *Contrib. Mineral. Petrol.* 58, 137-148
- Metz, P. & Puhan, D. (1970): Experimentelle Untersuchungen der Metamorphose von kieselig dolomitischen Sedimenten - I. Die Gleichgewichtsdaten der Reaktion: $3 \text{ Dolomit} + 4 \text{ Quarz} + 1 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow 1 \text{ Talk} + 3 \text{ Calcit} + 3 \text{ CO}_2$ für die Gesamtgasdrücke von 1000, 3000 und 5000 bar *Contrib. Mineral. Petrol.* 26, 302-314
- Metz, P. & Rehländer, R. (1986): Untersuchungen zum Mechanismus und zur Geschwindigkeit von Reaktion (11): $1 \text{ Diopsid} + 3 \text{ Dolomit} \leftrightarrow 2 \text{ Forsterit} + 4 \text{ Calcit} + 2 \text{ CO}_2$, unveröff. DFG-Arbeitsbericht zum SPP-"Kinetik", Tübingen
- Metz, P. & Trommsdorff, V. (1968): On phase equilibria in metamorphosed siliceous dolomites, *Contrib. Mineral. Petrol.* 18, 305-309

- Meyer, K. (1977): Physikalisch-chemische Kristallographie, VEB, Leipzig
- Moertel, H. (1980): Mineralbestand, Gefüge und physikalische Eigenschaften von Kalksandsteinen, Fortschr. Mineral. 58, 37-68
- Moorbath, S. & Bell, J.D. (1965): Strontium isotope abundance studies and rubidium-strontium age determinations on tertiary rocks from the Isle of Skye, north-west Scotland, J. Petrol. 6, 37-66
- Moore, A.E. & Kerrick, A.J. (1976): Equilibria in siliceous dolomites of the Alta aureole, Utah, Am. J. Sci. 276, 502-524
- Moore, W.J. & Hummel, D.O. (1976): Physikalische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin
- Nicolis, G. & Prigogine, I. (1977): Self-Organization in Nonequilibrium Systems - From Dissipative Structures to Order through Fluctuations, Wiley
- Niggli, P. (1948): Gesteine und Minerallagerstätten I., Verlag Birkhäuser, Basel
- Nishiyama, T. (1983): Steady diffusion model for olivine-plagioclase corona growth, Geochim. Cosmochim. Acta 47, 283-294
- Novogorodov, P.G. (1975): Solubility of quartz in H_2O-CO_2 - mixtures at 700°C and pressures of 3 and 5 kbar, Geochim. Internat. 12 no.5, 122-126
- Ortoleva, P. Merino, E. & Strickholm, P. (1982): Kinetics of metamorphic layering in anisotropically stressed rocks, Am. J. Sci. 282, 617-643
- Orville, P.M. (1969): A model for metamorphic differentiation origin of thin-layered amphibolites, Am. J. Sci. 267, 64-86
- Ostwald, W. (1900): Über die vermeintliche Isometrie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper, Z.Phys.Chem.Stöchiom.Verwandtschaft. 34, 495-503

- Paces, T. (1983): Rate constants of dissolution derived from the measurements of mass balance in hydrological catchments,
Geochim. Cosmochim. Acta 47, 1855-1863
- Pattison, D.R.M. (1985): Petrogenesis of pelitic rocks in the Ballachulish thermal aureole,
pH.D.-thesis, Univ. Edinburgh
- Pattison, D. & Harte, B. (1985): A petrogenetic grid for pelites in the Ballachulish and other Scottish thermal aureoles,
J. Geol. Soc. 142, 7-28
- Petrovic, R., Berner, R.A. & Goldhaber, M.B. (1976): Rate control in dissolution of alkalifeldspars - I. Study of residual grains of residual grains by x-ray photoelectron spectroscopy,
Geochim. Cosmochim. Acta 40, 537-548
- Pettijohn, F.J. (1975): Sedimentary Rocks,
Harper and Row
- Phemister, J. (1960): Scotland: The Northern Highlands,
Brit. reg. geol. Surv. Museum, London
- Pitcher, W.S. & Flinn, G.W. (eds.) (1965): Controls of Metamorphism,
Oliver & Boyd, Edinburgh and London
- Prieto, M. & Amorós, J.L. (1981): On the influence of hydrodynamic environment on crystal growth,
Bull. Mineral. 104, 114-119
- Prigogine, I. (1967): Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes,
Wiley
- Prigogine, I. (1981): Vom Sein zum Werden,
Piper, München
- Prigogine, I. & Defay, R. (1962): Chemische Thermodynamik,
VEB, Leipzig
- Prigogine, I. & Stengers, I. (1981): Dialog mit der Natur,
Piper, München
- Puga, E. & Fontboté, J.M. (1980): Zoned silicate nodules in brucite marble Santa Olalla, western Sierra Morena, Spain,
Schw. Min. Petr. Mitt. 60, 69-80

- Puhan, D. (1979): Petrographie und Geothermometrische Untersuchungen an silikatführenden Dolomit-Calcit-Marmore zur Ermittlung der Metamorphosebedingungen im Zentral-Damara- Orogen (SW-Afrika),
Habil.-Arbeit Univ. Göttingen
- Puhan, D. (1984): Microtexture of dolomite within exsolved magnesian calcite -examples from the Damara orogen (Namibia),
Contrib. Mineral. Petrol. 87, 98-99
- Putnis, A. & McConnell, J.D.C. 1980): Principles of Mineral Behavior,
Geoscience Textb. 1, Blackwell Scientific Publ., Oxford
- Ramberg, H. (1952): The Origin of Metamorphic and Metasomatic,
Univ. of Chicago Press, Chicago
- Rath, G.von (1875): Beiträge zur Petrographie - II. Über die Gesteine des Monzoni,
Z. Deutsch. Geol. Ges. 27, 343-402
- Read, H.H. (1961): Aspects of the Caledonian magmatism in Britain,
Proc. Lpool. Manchr. geol. J. 2, 653-683
- Rice, J.M. (1977a): Contact metamorphism of impure dolomitic limestone in the Boulder aureole, Montana,
Contr. Mineral. Petrol. 59, 237-259
- Rice, J.M. (1977b): Progressive metamorphism of impure dolomitic limestone in the Maryville aureole, Montana,
Am. J. Sci. 277, 1-24
- Rice, J.M. & Ferry, J.M. (1982): Buffering, infiltration and control of intensive variables during metamorphism,
in: J.M.Ferry (ed.), Charakterization of Metamorphism through Mineral Equilibria, Rev. Mineral. Vol. 10, Am. Min. Soc., 263-324
- Ridley, J. & Thompson, A.B. (1986): The role of mineral kinetics in the development of metamorphic microtextures,
in: J.V.Walther & B.J.Wood (eds.), Fluid-Rock Interactions during Metamorphism, Adv. Phys. Geochem. 5, 154-193
- Rimstedt, J.D. & Barnes, H.L. (1980): The kinetics of silica - water reactions,
Geochim. Cosmochim. Acta 44, 1683-1700

- Robin, P.Y.F. (1978): Pressure - solution at grain to grain contacts,
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1383-1389
- Rossi, D. (1962): Geologia della parte meridionale del Gruppo della Marmolada,
Mem. Mus. St. Nat. Ven. Trident, 15, fasc. I/B, Trento
- Sanford, R.F. (1980): Textures and mechanisms of metamorphic reactions of metamorphic reactions in the Cockeysville Marble near Texas, Maryland,
Am. Mineral. 65, 654-669
- Schmalschlger, U. (1982): Rb/Sr-Mineralalter am Kontakt Monzonit/Quarzporphyr, Toal Masson, Pellegrinopass, Norditalien,
Dipl.-Arbeit der Min.-Petr. Inst. der Univ. Mnchen
- Schott, J., Berner, R.A. & Sjoberg, E.L. (1981): Mechanism of pyroxene and amphibole weathering - I. Experimental studies of iron-free minerals,
Geochim. Cosmochim. Acta 45, 2123-2135
- Schroll, E. (1976): Analytische Geochemie II - Grundlagen und Anwendungen,
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- Schultz-Gttler, R. (1986): The influence of disordered, non-equilibrium dolomites on the Mg-solubility in calcite in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$,
Contrib. Mineral. Petrol. 93, 395-398
- Skippen, G.B. (1971): Experimental data for reactions in siliceous marbles,
J. Geol. 79, 457-481
- Skippen, G. (1974): An experimental model for low pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble,
Am. J. Sci. 274, 487-509
- Slaughter, J., Kerrick, D.M. & Wall, V.J. (1975): Experimental and thermodynamic study of equilibrium in the system $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$,
Am. J. Sci. 275, 143-162
- Spry, A. (1969): Metamorphic Textures,
Pergamon Press, Oxford
- Stranski, I.N. (1928): Zur Theorie des Kristallwachstums,
Z. Phys. Chem. A136, 259-278

- Sunagawa, I. (1981): Characteristics of crystal growth in nature as seen from morphology of mineral crystals, *Bull. Mineral.* 104, 81-87
- Sunagawa, I. & Koshino, Y. (1975): Growth spirals on kaolin group minerals, *Am. Mineral.* 60, 407-412
- Sunagawa, I. Koshino, Y., Asakura, A.M. & Yamamoto, T. (1975): Growth mechanism of some clay minerals, *Fortschr. Mineral.* 52, 217-224
- Suzuki, K. (1977): Lokal equilibrium during contact metamorphism of siliceous dolomites in Kasuga-mirra Gifu-ken, Japan, *Contrib. Mineral. Petrol.* 61, 79-89
- Swapp, S.M. (1986): Mass transfer and coupled reactions in low grad metamorphism of calcareous concretions, *Am. J. Sci.* 286, 433-462
- Tanner, S.B., Kerrick, D.M. & Lasaga, A.C. (1985): Experimental kinetic study of the reaction: calcite + quartz $\leftrightarrow$ wollastonite + carbon dioxid, from 1 to 3 kilobars and 500°C to 850°C, *Am. J. Sci.* 285, 577-620
- Thomas, P.R. (1979): New evidence for a Central Highland root zone, in: A.L.Hains et al. (eds.), *Caledonides of the British Isles - reviewed; spec. Publ. geol. Soc. London* 8, 205-211
- Thompson, A.B. (1975): Calc-silicate diffusion zones between marble and pelitic schists, *J. Petrol.* 1611, 314-346
- Thompson, A.B. & Rubie, D.C. (1985): Metamorphic Reactions - Kinetics, Textures and Deformation, *Advances in Phys. Geochem. Vol.4*, Springer
- Thompson, J.B.Jr. (1959): Local equilibrium in metasomatic processes, in: Abelson, Res. in Geochemistry Vol. 1, Wiley, 427-457
- Thompson, J.B.Jr. (1970): Geochemical reaction and open systems, *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 529-551

- Tilley, C.E. (1948): Earlier stages in the metamorphism of siliceous dolomites,
Mineral. Mag. 28, 272-276
- Tilley, C.E. (1951): The zoned contact-skarns of the Broadford area, Skye: a study of boron-fluorine metasomatism in dolomites,
Mineral. Mag. 29, 621-665
- Tole, M.P., Lasaga, A.C., Pantano, C. & White, W.B. (1986): The kinetics of dissolution of nepheline ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$),
Geochim. Cosmochim. Acta 50, 379-392
- Tomura, S., Kitamura, M. & Sunagawa, I. (1979): Surface microtopography of metamorphic white micas,
Phys. Chem. Min. 4, 1-17
- Trommsdorff, V. (1966): Progressive Metamorphose kieseliger Karbonatgesteine in den Zentralalpen zwischen Bernina und Simplon,
Schw. Min. Petr. Mitt. 46, 431-460
- Trommsdorff, V. (1972): Change in T-X during metamorphism of siliceous dolomitic rocks of the Central Alps,
Schw. Min. Petr. Mitt. 52, 567-571
- Turner, F.J. (1981): Metamorphic Petrology,
McGraw-Hill Book Company
- Van Marcke de Lummen, G. & Verkaeren, J. (1986): Physico-chemical study of skarn formation in pelitic rock, Costabonne Peak area, eastern Pyrenees, France,
Contrib. Mineral. Petrol. 93, 77-88
- Veblen, D.R. (ed.) (1981): Amphiboles and other Hydrous Pyriboles - Mineralogy,
Reviews in Mineralogy Vol. 9A, Mineral. Soc. Am.
- Vidale, R. (1969): Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calc-silicate bands,
Am. J. Sci. 267, 857-874
- Vidale, R.J. & Hewitt, D.A. (1973): "Mobile" components in the formation of calc-silicate bands,
Am. Mineral. 58, 991-997
- Volmer, M. (1939): Kinetik der Phasenbildung,
Steinkopff, Dresden

- Walther, J.V. (1983): Description and interpretation of metasomatic phase relations at high pressures and temperatures: 2.) Metasomatic reactions between quartz and dolomite at Campolungo, Switzerland, *Am. J. Sci.* 283A, 459-485
- Walther, J.V. & Helgeson, H.C. (1980): Description and interpretation of metasomatic phase relations at high pressures and temperatures: 1) Equilibrium activities of ionic species in nonideal mixtures of CO_2 and H_2O , *Am. J. Sci.* 280, 575-606
- Walther, J.V. & Orville, P.M. (1982): Volatile production and transport in regional metamorphism, *Contrib. Mineral. Petrol.* 79, 252-257
- Walther, J.V. & Wood, B.J. (1984): Rate and mechanism in prograde metamorphism, *Contrib. Mineral. Petrol.* 88, 246-259
- Wanklyn, B.M.R. (1986): A mixed-cluster interpretation of the metastable zone in flux growth, in press, *Math. Res. Bull.*
- Weare, J.H., Stephens, J.R. & Eugster, H.P. (1976): Diffusion metasomatism and mineral reaction zones: General principles and application to feldspar alteration, *Am. J. Sci.* 276, 767-816
- Weiss, S. (1987): Petrogenese des Intrusivkomplexes von Ballachulish, Westschottland: Kristallisationsverlauf in einem zonierten Kaledonischen Pluton, Dissertation Univ. München
- Weiss, S. & Troll, G. (1984): Gliederung der Ballachulish-Intrusion (Schottland) mit mikroskopischen und geochemischen Methoden im Hinblick auf den Kristallisationsverlauf, Unveröff.DFG-Arbeitsbericht zum SPP-"Kinetik", München
- White, S. (1975): Tectonic deformation and recrystallization of oligoclase, *Mineral. Petrol.* 50, 287-304
- Winkler, H.G.F. (1979): Petrogenesis of Metamorphic Rocks, Springer
- Wollast, R. (1967): Kinetics of the alteration of Kalifeldspar in buffered solutions at low temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 635-648

- Wood, B.J. & Walther, J.V. (1983): Rates of hydrothermal reactions,
Science 222, 413-415
- Wood, B.J. & Walther, J.V. (eds.) (1986): Fluid flow during metamorphism and its implications for fluid - rock - ratios,
Adv.Phys.Geochem. Vol.5, Springer
- Yabushita, S., Dutta, N. Kikuchi, S. & Kokado, J. (1985): Simulation of grain-growth in the presence of second phase particles,
Scripta Metall. 19, 853-857

Lebenslauf

Name	Soraya Heuss-Aßbichler, geb. Heuss
geboren am	13. 9. 1957
in	Teheran/Iran
Eltern	Albrecht Heuss, Dipl. Ing. (gest. 1969) Delbar Heuss, geb. Partovi
Schulen:	
1963-1967	Grundschule, Deutsche Schule Teheran
1967-1972	Gymnasium, Deutsche Schule Teheran
1972-1976	Gymnasium, Gymnasium Pullach
Studium:	
ab 1976	Mineralogie am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Ludwig-Maximilian-Universität München
1978	Vordiplom
1982	Diplom
1982	Heirat mit Franz Aßbichler
seit 1982	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Mineralogisch-Petrographischen Institut der LMU-München

